

Thèse de doctorat de

L'UNIVERSITE DE RENNES 1

Comue Université Bretagne Loire

ECOLE DOCTORALE N° 602

Matière matériaux

Spécialité : **Chimie : Procédés et Environnement**

Par

Gwendal Vonk

Caractérisation de la gazéification de Combustibles Solides de Récupération (CSR) en vue d'optimiser leur utilisation dans une unité de cogénération par gazogène

Thèse présentée et soutenue à l'ENSC Rennes, le 12/12/18

Unités de recherche : ISCR UMR 6226 et BioWooEB UR 114

Thèse N° : s195560

Rapporteurs avant soutenance :

Christelle Périlhon
Frédéric Marias

Maître de conférences, CNAM-Paris
Professeur, Université de Pau

Composition du Jury :

Sylvain Salvador
Président
Christelle Périlhon
Frédéric Marias
Bruno Piriou
Dominique Wolbert
Directeur de thèse
Gilles Vaïtilingom
Co-directeur de thèse

Professeur, Ecole des Mines d'Albi

Maître de conférences, CNAM-Paris
Professeur, Université de Pau
Chargé de recherche (co-encadrant)
Professeur, ISCR, ENSCR

Directeur de recherche, BioWooEB Cirad

Invités

Jean-Pierre Houée

Directeur Enerxyl

« The Hero stands alone »

True Survivor - David Hasselhof

Remerciements

Bien-sûr je n'ai pas été tout seul pour effectuer ce travail de thèse, bien au contraire. Et ces courtes pages ne résument que trop succinctement la réalité.

Je tiens à remercier l'ensemble du jury pour leur participation à la soutenance de cette thèse, d'avoir fait le chemin jusque Rennes, d'avoir apporté leurs avis et propositions dans une discussion très intéressante.

Je tiens à remercier Jean-Pierre Houée et Bruno Chevallier pour m'avoir fait confiance pour ce projet et de m'avoir permis de développer ce sujet tant à Landébia, qu'à Montpellier, ainsi que de m'avoir fait participer aux différentes réunions avec Enerxyl, ce fut très enrichissant.

Un très grand Merci à Dominique Wolbert d'avoir accepté de diriger ma thèse, au départ plutôt d'un point de vue administratif, mais dans les faits avec un grand intérêt et un avis toujours très pertinent sur ce sujet. Même si nous n'avons que très peu travaillé ensemble, j'ai grandement apprécié nos échanges et rencontres.

Un très grand Merci à Gilles Vaïtilingom et Bruno Piriou. Vous avez su équilibrer votre encadrement, qui de mon point de vue a été le plus juste. Au départ peut-être un peu désarmant, mais qui est très efficace et qui m'a été plus que bénéfique. Au-delà de l'encadrement de thèse, c'est aussi des relations simples et amicales, que j'espère garder encore par la suite. Une attention particulière pour toi Bruno, nous t'avons pas mal « occupé » avec Huynh et Luke, et tu as toujours su prendre au bon moment le temps pour parler ou prendre un café avec nous. Je suis fier d'avoir fait parti de tes premiers thésards.

Un grand merci à toute l'équipe de l'unité BioWooEB du Cirad. En trois ans j'ai pu parcourir l'unité et presque tout le monde à eu l'occasion de m'aider. Tout d'abord grâce à l'aide de Nathalie, Isabelle et Coline, qui ont toujours eu leurs portes ouvertes. Aucune analyse ou résultat n'aurait existé si Ghislaine, Jérémy, Charline, Eric, Laurent M, Jérôme et Jean-Paul n'étaient pas là pour nous aider (enfants que nous sommes), à la manière d'un parent style « Chuck Norris » (cf l'image « how people in science see each other»). Merci aux collègues pour leurs discussions et avis qui m'ont permis d'avancer durant ces 3 ans. Merci à Claudia, sans qui une grande partie de mon travail aurait été absent, mais aussi merci pour ton accueil chaleureux et toujours bienveillant.

Un grand merci à Claude, Didier, Tony et Sebastian, c'était toujours très intéressant de travailler et discuter avec vous. Merci à Françoise et Stéphanie pour votre aide, et merci à Tony et Jean-Marie, quand le lundi me paraissait moins vide.

Nous arrivons maintenant à la partie où je remercie les amis, partie apparemment plus « festive », mais qui fort heureusement était là.

La force de l'unité BioWooEB c'est de travailler avec de nombreux partenariats à l'étranger, permettant un mélange de personnes de nombreux pays, cultures, langues... C'est une chance énorme d'avoir pu vous rencontrer tous : Kim, Simon, Brice, Lucélia, Miguel, Aristide, Linda, Huynh, Adrien, Luke, Yomi, Nan, María-José, Luis, Sébastien, Valentin, et tous les stagiaires en particulier Samuel et Pedro, j'espère que vous avez apprécié votre séjour à BioWooEB ;-). Mais

surtout nous étions tous proches et nous avons pu aussi discuter et apprendre en dehors du travail pour un pique-nique, des randonnées, boire un verre, une « petite » soirée, le(s) fameux concert(s) de la Yema, les concerts Rockstore, ou même venir me chercher à la gare un dimanche à 1h pour commencer la soirée... Merci de votre accueil et soutien indéfectible Adrien et Alya, Luke et Florine. J'ai presque autant dormi chez vous que chez moi. Merci Huynh pour tout le temps passé avec moi, à faire des manip', à discuter, à s'entraider... Merci Luke pour toutes les aventures réalisées et pour lesquelles tu m'as plus qu'aidé ;-)

Un très grand merci aux copains qui ne se doute peut-être pas du rôle qu'ils ont joué pour moi.

Boby et Clément, qui m'ont supporté, moi et mon arrogance de jeune con, qui m'ont fait découvrir chez Dédé, qui m'ont inclus au projet « Bières » malgré mes absences répétées, qui m'ont proposé la randonnée Douarnenez-Douarnenez... et tellement de choses encore mais je dois arrêter.

Jean et Rémi, chez qui aussi à un moment j'ai plus vécu que chez moi. En particulier Jean, merci pour ces parties de Trivial en rentrant de soirées à 3h, part intégrante de la formation de jeune chercheur à mon avis, ou encore pour ces apéros SNCF qui sont devenus maintenant une institution !

Merci aux Barouders, toujours là malgré la distance géographique pour des week-ends, des mariages, des soutenances... merci Yann pour l'accueil toujours simple et convivial la veille des TP ou encore pour Insolent et autres festivals ;-)

Peut-être pas merci mais plutôt désolé aux copains du « club tupp' » d'avoir été moins présent avec le temps. J'espère que vous le comprenez.

Merci à ma famille et à son soutien, et en particulier à ma mère sans qui je n'aurais pas pu faire tout ce parcours.

Enfin, merci Raphaëlle pour ton soutien, tes mots et ta présence, la fin de ma thèse a été beaucoup plus douce et sereine grâce à toi

Table des matières

Table des matières

Liste des abréviations et acronymes	12
Introduction Générale	15
Introduction	23
1. Rappel sur l'Energie : définition et état actuel	24
1.1. La définition de « énergie » : aucune énergie n'est propre	24
1.2. La situation actuelle de la consommation d'énergie	24
1.2.1. Monde	24
1.2.2. France	26
1.3. La technologie n'est pas la solution miracle	27
1.3.1. La « Croissance Verte » (et les autres énergies)	27
1.3.2. 100% Electricité renouvelable en 2050 en France ?	28
1.3.3. « High Tech » ou « Low Tech » ?	29
2. Les déchets : définition et caractérisations	33
2.1. La définition de « Déchets », les différents déchets	33
2.2. Plus de consommation entraîne plus de déchets produits	36
2.3. Collecte, traitements et caractérisations des déchets	38
3. Energie thermique renouvelable à partir des déchets	43
3.1. Les techniques d'aujourd'hui	43
3.2. La situation en France	45
4. Analyses comparatives de la gazéification et de la combustion	46
4.1. Choix de la gazéification à l'air en lit fixe co-courant	47
5. Synthèse et conclusion	49
Introduction	53
1. La création du statut Combustibles Solides de Récupération (CSR)	54
1.1. La législation en France	54
1.2. Différents types de CSR	55
1.3. Le potentiel de CSR en France	56
1.3.1. Le gisement déchets Bois	56
1.3.2. Le gisement déchets Pneu	56
1.3.3. Le gisement déchets Plastique	57
1.3.4. Le gisement de Boues de STEP	57

1.4.	Récentes avancées vers une classification des CSR	58
2.	Combustibles retenus dans le cadre de ce travail de thèse	60
2.1.	Sources et conditionnement	60
2.2.	Caractérisations physico-chimiques - échantillons solides	62
2.2.1.	Analyses réalisées dans l'unité BioWooEB	62
2.2.2.	Analyses sous-traitées	65
	Synthèse	69
	Chapitre 3 - Performances de gazéification comparées	71
	Introduction	73
1.	La gazéification à l'air à partir de bois ou de charbon	74
1.1.	Principe de la gazéification en lit fixe co-courant	74
1.2.	Gaz de synthèse et performances de la gazéification.....	78
1.3.	Contraintes liées à l'utilisation de syngaz	79
2.	Etat de l'art de la gazéification de CSR	80
3.	Equipements et méthodes d'analyse expérimentales	88
3.1.	Enerxyl : Historique et unité de gazéification	88
3.1.1.	Description de l'unité	88
3.1.2.	Instrumentation de l'unité	90
3.1.3.	Protocole des tests de gazéification à l'échelle industrielle.....	91
3.2.	Réacteur pilote – Unité BioWooEB.....	92
3.2.1.	Réacteur originel	92
3.2.2.	Modification apportée au réacteur	95
3.2.3.	Protocole des tests de gazéification à l'échelle pilote	96
3.2.4.	Instrumentation – Contrôle	97
3.2.5.	Calculs	98
3.3.	Analyse des effluents de gazéification.....	100
3.3.1.	Gaz de synthèse et condensables.....	100
3.3.2.	Solides résiduels	104
4.	Résultats préliminaires de gazéification à l'échelle industrielle	105
4.1.	Production de gaz de synthèse	105
4.2.	Problèmes rencontrés à l'échelle industrielle.....	108
4.3.	Limites des tests à l'échelle industrielle	109
5.	Résultats et discussion des tests à l'échelle pilote.....	110

5.1.	Description du déroulement des tests à l'échelle pilote (fonctionnement batch)	110
5.1.1.	Description du fonctionnement : Suivi gaz et température	110
5.1.2.	Mise en évidence de perturbations : voûtes, bouchons dans la ligne d'échantillonnage	113
5.2.	Bilans massiques	116
5.3.	Résultats de gazéification de CSR à l'échelle pilote	118
5.3.1.	Analyses du gaz de synthèse	120
5.3.2.	Analyses des composés condensables	122
5.3.3.	Analyse des solides résiduels : pièces métalliques, fines et charbons,	132
5.4.	Bilans énergétiques	145
5.4.1.	Rendement de Gazéification ou <i>Cold Gas Efficiency</i> (CGE)	146
5.4.2.	Estimation des rendements CGE atteignables en régime continu	149
5.4.3.	Estimation du rendement global par récupération de chaleur	150
6.	Conclusions et perspectives	152
Chapitre 4 – Polluants retrouvés en gazéification : impacts de l'utilisation des CSR		155
Introduction		157
1.	Polluants retrouvés en gazéification de bois ou de charbon	158
1.1.	Qu'est-ce qu'un polluant en gazéification ?	158
1.1.1.	Contraintes techniques :	158
1.1.2.	Contraintes environnementales :	159
1.2.	Les teneurs en polluants en gazéification de bois	160
1.2.1.	Les « goudrons »	160
1.2.2.	Le soufre	161
1.2.3.	L'azote	162
1.2.4.	Les solides résiduels	163
2.	Etat de l'art des polluants formés lors de la gazéification de CSR	165
2.1.	Les « goudrons »	165
2.2.	Les composés soufrés	165
2.3.	Les composés azotés	166
2.4.	Les métaux lourds	166
3.	Equipements et méthodes d'analyses expérimentales	168
3.1.	Syngaz	168
3.1.1.	Analyse en ligne du syngaz : traces de H ₂ S, NH ₃ et HCN	168

3.1.2.	Analyse hors ligne du syngaz : Composés soufrés par GC-FPD.....	169
3.2.	Condensables	171
3.2.1.	Quantification des goudrons par analyse en GC-MS.....	171
3.2.2.	Analyse qualitative des composés soufrés dans l'isopropanol.....	172
3.3.	Solides résiduels	173
3.3.1.	Analyses physico-chimiques	173
4.	Résultats et discussion.....	174
4.1.	Condensables organiques ou « Goudrons »	174
4.1.1.	Bilan global	174
4.1.2.	Identifications des principaux composés organiques	178
4.1.3.	Influences de l'ajout de 20% _m de Pneus et de Boues	187
4.2.	Le devenir du soufre en gazéification de CSR.....	190
4.2.1.	Résultats préliminaires des teneurs en H ₂ S à l'échelle industrielle	190
4.2.2.	Bilan global à l'échelle pilote	192
4.2.3.	Identifications des composés soufrés présents	193
4.3.	Le devenir de l'azote en gazéification de CSR	200
4.3.1.	Bilan global	200
4.3.2.	Identification et quantifications des composés azotés présents.....	203
4.4.	Le devenir du chlore et des métaux lourds en gazéification de CSR	209
4.4.1.	Bilan global	210
4.4.2.	Concentrations dans les résidus	212
4.4.3.	Concentrations dans les fines particules	215
4.5.	Corps métalliques retrouvés dans le charbon du Mélange C.....	217
4.5.1.	Composition chimique des billes	217
4.5.2.	Essai de caractérisation par diffraction rayon X (XRD)	220
5.	Conclusions.....	223
	Conclusion générale - Perspectives	227
	Annexes	244
	Liste des figures.....	280
	Liste des tables	286

Liste des abréviations et acronymes

Sigles abréviation	et	Définition	Unité
ADEME		Agence e l'environnement et de la maîtrise de l'énergie	
AIE		Agence Internationale pour l'Energie	
BTX		Benzène-Toluène-Xylène	
C&D		Construction et Démolition (déchets)	
CGE		<i>Cold Gas Efficiency</i> (rendement de gazéification)	
CSR		Combustible Solide de Récupération	
DRX		Diffraction Rayon X	
DSM		Déchets Solides Municipaux	
EnR		Energie Renouvelable	
ER		<i>Equivalence Ratio</i>	
EROI		Energy Return On Investment	
FE		Facteur d'Enrichissement	
FPD		<i>Flame Photometric Detector</i>	
GC		<i>Gas Chromatography</i>	
GES		Gaz à Effet de Serre	
GIEC		Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat	
HAP (ou PAH)		Hydrocarbure Aromatique Polycyclique (ou <i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbon</i>)	
HDPE		<i>High Density PolyEthylene</i>	
ICPE		Installation Classées pour la Protection de l'Environnement	
LDPE		<i>Low Density PolyEthylene</i>	
LTC		Lannion Trégor Communauté	
MS		<i>Mass Spectrum</i>	
NOx		Oxydes d'azote	
OCDE		Organisation de Coopération et de Développement Economiques	
OMR		Ordures Ménagères Résiduelles	
PCDD		Poly Chloro DibenzoDioxine	
PCDF		Poly Chloro DibenzoFurane	
PCI		Pouvoir Calorifique Inférieur	MJ/kg ou MJ/m3 ou kJ/mol
PIB		Produit Intérieur Brut	€/hab
PNUE		Programme des Nations Unies pour l'Environnement	
ppb		parties par milliard (billion)	1 ppb = 10 ⁻⁹ (sans unité)
ppm		parties par million	1 ppm = 10 ⁻⁶ (sans unité)
PPQ		PoraPlotQ (colonne de chromatographie)	
RNB		Revenu National Brut	€/hab
RTE		Réseaux et Transport d'Electricité	

SBR	<i>Styrene - Butadiene - Rubber</i>
SOx	Oxydes de soufre
STEP (Boues de)	Station d'épuration (de l'eau)
Syngaz	Gaz de synthèse
TCD	<i>Thermal Conductivity Detector</i>
TEF	<i>Toxicity Equivalent Factor</i> (ou Facteur de Toxicité Equivalente)
tep	tonne équivalent pétrole 1 tep = 41 868GJ
TEQ	<i>Toxicity Equivalent</i>
TMB	Tri Mécano-Biologique
UIOM	Unités d'Incinération des Ordures Ménagères
UMR	Unité Mixte de Recherche
UR	Unité de Recherche
We	Watt électrique
Wth	Watt thermique
ZO	Zone d'Oxydation

Introduction Générale

Introduction générale

Une prise de conscience sur la nécessité d'un changement de mode vie semble être actuellement en cours avec notamment des rassemblements gouvernementaux comme les COP (Conference Of Parties). Nous consommons matière et énergie à un rythme jamais atteint, nous produisons toujours plus de déchets, la teneur en CO₂ dans l'atmosphère a dépassé 400ppmv alors qu'elle n'était que de 280ppm dans les années 1850. Et pourtant, nous avons été alertés par des scientifiques depuis longtemps, notamment par le bien connu « Club de Rome » en 1972.

Non seulement les énergies fossiles sont limitées en termes de quantité, mais elles contribuent de plus à la modification du climat. Ce double constat nous impose de trouver d'autres sources d'énergies, qui sont renouvelables à l'échelle humaine et qui impactent moins durablement notre environnement. Les différentes solutions existantes regroupent des technologies intermittentes comme le solaire et l'éolien, qui ont besoin d'être complétées par des technologies permettant d'absorber cette intermittence et la gazéification en fait partie.

Les déchets en vrac possèdent de faibles qualités combustibles, compte tenu de la présence d'inertes (verres, métaux), d'une humidité parfois haute (déchets alimentaires). Récemment a été créé le statut de Combustible Solide de Récupération (CSR) ayant pour but d'inciter à exploiter les déchets ayant des propriétés combustibles intéressantes. Pour ce faire, un tri plus important doit être mis en place, permettant au passage la meilleure valorisation matière des déchets.

Plutôt que de consommer du bois propre, utiliser des déchets combustibles sous forme de CSR permet à la fois de réduire la quantité de déchets enfouis, mais aussi de produire une énergie en partie renouvelable. La gazéification possède plusieurs avantages par rapport à l'incinération, dont la capacité à produire de l'électricité à petite échelle avec de meilleurs rendements. De ce fait, la technologie de gazéification en lit fixe co-courant a été sélectionnée dans le cadre de cette thèse, bien qu'elle soit originellement conçue pour l'utilisation de bois ou de charbons.

Les CSR peuvent être composés de bois de récupération, de pneus, de plastiques, de boues qui présentent des propriétés de gazéification différentes de celles du bois, avec des teneurs en polluants potentiels plus élevées. La gazéification de ces matières requiert d'abord une étude sur la faisabilité technique ainsi que sur les impacts environnementaux de l'utilisation de déchets pour la production d'énergie.

Contexte de la thèse

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une convention Cifre de l'ANRT, et regroupe :

- la société Enerxyl basée à Landébia (22), qui développe des unités de gazéification
- l'équipe Chimie et Ingénierie des Procédés (CIP) de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) UMR 6226 CNRS/UR1/ENSCR/INSA
- le laboratoire BioWooEB du Cirad de Montpellier UR 114
- l'Université de Rennes 1

Nous allons considérer quatre CSR différents : du CSR à base de bois, du CSR constitué de lambeaux de pneus, du CSR constitué de fragments plastiques et du CSR constitué de boues de station d'épuration des eaux. Du bois propre qui nous servira de référence de comparaison.

Des essais préliminaires à l'échelle industrielle ont été réalisés avec du bois et du CSR bois, ce qui a permis de créer une base de travail pour les tests à l'échelle pilote avec la totalité des combustibles.

Les objectifs de cette thèse sont :

- Premièrement de montrer la faisabilité de la gazéification de différents CSR avec la technologie de lit fixe co-courant, ainsi que de comparer les performances entre CSR et bois propre.
- Deuxièmement, d'évaluer l'impact de l'utilisation de CSR par rapport à l'utilisation de bois, sur la production de polluants, en phase gaz, liquide et solide.

Les travaux menés dans cette thèse de doctorat sont présentés en quatre chapitres :

- Le **chapitre 1** reprend le contexte général concernant le domaine de l'énergie et des déchets. Il fait un état des lieux de la situation mondiale et française sur la production d'énergie ainsi que sur le traitement des déchets. Une présentation des avantages de la gazéification par rapport à l'incinération est faite, et le choix du réacteur à lit fixe co-courant est décrit.
- Le **chapitre 2** présente le statut de CSR ainsi que les différents types de déchets pouvant être considérés comme des CSR. Une analyse des gisements disponibles en France est réalisée, permettant d'estimer le potentiel actuel de développement des CSR.
- Le **chapitre 3** s'intéresse à la gazéification à l'air de CSR en lit fixe co-courant, et en particulier aux performances de conversion matière-énergie de ce procédé. Le chapitre commence par une description du procédé en utilisant du bois, puis enchaîne par un état de l'art des performances de gazéification à l'air de CSR. Ensuite les équipements utilisés pour ces travaux sont détaillés. Les résultats préliminaires à l'échelle industrielle sont présentés, suivis des résultats complets à l'échelle pilote. La production de syngaz étant l'objectif de la gazéification, nous nous intéresserons en particulier à sa composition, mais une étude détaillée des performances de gazéification sera faite, en présentant aussi des résultats sur les parties condensables et les solides résiduels.
- Le **chapitre 4** s'intéresse aux polluants créés en gazéification. En premier lieu, une étude de la littérature scientifique et technique nous orientera vers les polluants issus de la gazéification du bois, suivie par un état de l'art des polluants retrouvés lors de la gazéification à l'air de CSR. Les équipements et méthodes d'analyse de ces polluants seront présentés. Nous présenterons les résultats préliminaires sur les teneurs en H₂S à l'échelle industrielle puis nous poursuivrons avec les résultats à l'échelle pilote. Nous détaillerons d'abord la composition des goudrons, puis une analyse détaillée des composés soufrés, puis azotés. Enfin nous finirons avec les analyses des teneurs en métaux dans les solides résiduels. Une dernière partie s'intéressera à la revalorisation des métaux comme le fer, le cuivre ou le zinc contenus dans les déchets.
- Une conclusion générale et des perspectives viendront clore ce manuscrit.

« The people are freezing
And the water is warm
And the ice caps are melting
What will happen when they're gone
Will the experts look stupid
And invert the facts
Will they gave you back your donations
Or keep the paper stacks
The feeling is mutual
You don't like what we do
Because we say what we are thinking
And that shocks and frightens you
The lion in the jungle shows no shame, it shows no pride
It does what it needs to to stay strong and to survive
Yeah »
The Hunter – Slaves

Chapitre 1 -

Contexte général :

Energie et déchets

Chapitre 1 - Contexte général : Energie et Déchets

Introduction

L'« énergie » et les « déchets » sont deux domaines très vastes et cette thèse se situe à la jonction des deux. Ce chapitre reprend le contexte général sur l'énergie et plus particulièrement l'état actuel de la production mondiale et française.

Les énergies renouvelables que sont l'éolien et le photovoltaïque, actuellement développées à l'échelle industrielle, sont intermittentes. Les besoins en énergie ont des temporalités différentes qui nécessitent des capacités de stockage et de restitution d'énergie efficaces, et/ou des capacités de production maîtrisées et stables pouvant prendre le relais. Un développement parallèle de sources d'énergies non-intermittentes est nécessaire, ce qui offre une nouvelle opportunité à une ancienne technique : la gazéification. Le développement des énergies « renouvelables » induit une pression importante sur les stocks de métaux ce qui conduit à considérer des solutions « low-tech » plutôt que « high-tech » dans l'optique d'un mode de vie durable.

Nous enchaînons ensuite sur le domaine des déchets, en présentant les différents déchets créés par les Hommes, tout en mettant en évidence un lien entre consommation d'énergie/consommation économique et production de déchets. Les modes de traitements de déchets dépendent également beaucoup du PIB des pays. Si un travail important doit être fait sur le traitement des déchets, il est admis que la première des étapes consiste à réduire le potentiel de déchets. D'après les données et travaux existants à ce sujet, cette étape se fera par la décroissance de consommation de matières et d'énergie.

Le troisième point de ce chapitre fait le lien entre les deux premières sections et présente la valorisation énergétique des déchets. La situation actuelle est assez rapide à décrire, reposant quasi uniquement sur l'incinération.

La quatrième et dernière partie de ce chapitre présente la gazéification comme procédé prometteur pour la valorisation énergétique des déchets. Nous y détaillerons les avantages de ce procédé, et en particulier nous justifierons le choix du type de réacteur sélectionné pour ce travail de thèse, le réacteur à lit fixe co-courant.

1. Rappel sur l'Energie : définition et état actuel

Ce travail de thèse s'intéresse à la conversion de déchets solides en gaz, destiné à la production d'électricité et/ou de chaleur. C'est pourquoi, il est important de faire un point sur l'Energie en tant que telle, ainsi que sur la production actuelle d'énergie et les prises de conscience plus ou moins importantes sur la nécessité d'un changement radical de méthode de production d'énergie, à savoir, une production d'énergie durable. Aussi, on utilise très souvent le terme « production » d'énergie, mais le 1^{er} principe de la thermodynamique nous impose que, dans un système fermé, aucune énergie n'est ni créée ni détruite. Il s'agit donc de conversion entre différentes formes d'énergie, et ainsi, on ne peut « produire » de l'énergie que si on en a déjà à l'origine. Dans la suite de ce manuscrit, le terme « production d'énergie » sera utilisé par abus de langage, mais son sens est bien « conversion d'énergie ».

1.1. La définition de « énergie » : aucune énergie n'est propre

L'Energie est un terme souvent employé mais dont le sens physique est difficile à appréhender. Dans la vie courante qu'est-ce que l'énergie ? On pense au gaz de ville, aux carburants pour nos voitures, au contenu « calorique » de nos aliments... La définition de l'Energie est pourtant simple, en effet l'Energie est la « Capacité d'un corps ou d'un système à produire du travail mécanique ou son équivalent » [1]. On le sait, il faut mettre en œuvre de l'énergie pour modifier notre environnement : déplacer une charge, chauffer de l'eau, creuser le sol, couper un arbre... Donc utiliser de l'énergie, cela signifie que nous modifions le monde d'un état vers un autre, et que, plus on utilise d'énergie, plus on modifie le monde. De là, il est donc impossible d'avoir une transformation d'énergie qui ne modifierait/impacterait pas le monde. Autrement dit, une transformation d'énergie propre n'existe pas.

1.2. La situation actuelle de la consommation d'énergie

1.2.1. Monde

Dans le contexte actuel de prise de conscience sur la non-durabilité des systèmes de production d'énergie en place, il est plus ou moins établi qu'un repositionnement vers des technologies renouvelables est nécessaire et indispensable. Pour l'année 2016, l'activité humaine mondiale a consommé l'équivalent de 13 761 Mtep¹ en énergie primaire² [2]. Au-delà du nombre qui nous est difficilement représentable, on peut aussi décomposer cette consommation d'énergie primaire suivant les sources d'énergie dans le monde (Figure 1) [2]. On remarque alors que 81%

¹ 1 tep (tonne équivalent pétrole) correspond à l'énergie libérée par la combustion de 1 tonne de pétrole et vaut 41 868 GJ – 1 Mtep = 10⁶ tep – en anglais *toe* pour *tonnes oil equivalent*

² L'énergie primaire regroupe toutes les sources d'énergie disponibles dans la nature (ex le vent, le charbon, le bois...)

de cette consommation se base sur des combustibles fossiles, montant à 86% de la consommation basée sur des ressources non-durables (en incluant le nucléaire).

On notera que l'AIE inclut dans ses statistiques la biomasse (biofuels/waste sur la Figure 1), qui est en fait largement utilisée pour produire de la chaleur et notamment pour la cuisine dans les pays en voie de développement. Cette ressource biomasse est produite et utilisée à de petites échelles, typiquement à proximité des champs et des forêts. Contrairement aux mines de charbons, gisements de pétrole/gaz qui sont localisés, la biomasse est répartie sur tout un territoire, l'utilisation à petites échelles de cette ressource est donc à favoriser, sur des unités réparties sur le territoire.

A l'échelle du Monde, actuellement, nous ne couvrons que 14% de nos besoins énergétiques par des ressources renouvelables. Cela montre à quel point la dépendance aux ressources non-renouvelables est importante, et donc cela suggère une difficile transition vers le 100% renouvelable. Le terme « énergies renouvelables » considéré ici regroupe l'utilisation de biomasse, du vent, de l'eau, du rayonnement solaire. On notera tout de même que le terme « renouvelable » exprimé ici ne signifie pas forcément « durable ». On peut penser que cela s'applique surtout à l'énergie à partir de biomasses avec la surexploitation des forêts, l'appauvrissement des sols, mais on retrouve cette même problématique avec la surexploitation des métaux ce qui impacte toutes les énergies (renouvelables ou non), nous aborderons ce sujet au point 1.3.3 de ce chapitre (page 29).

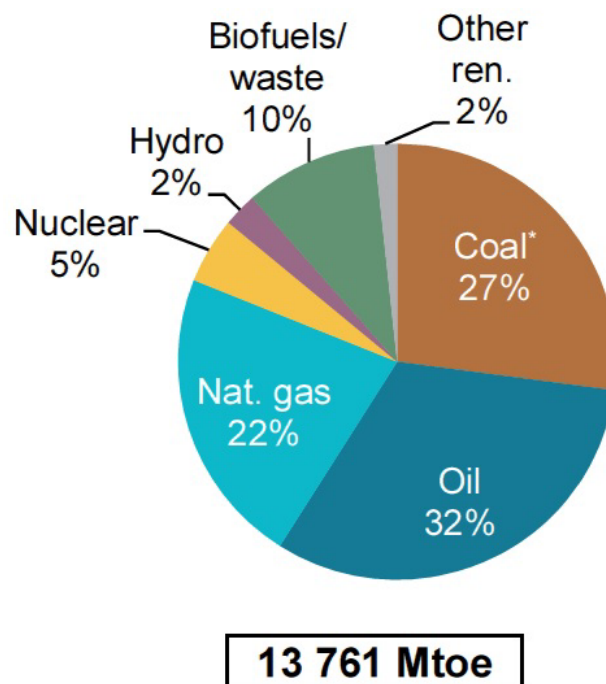


Figure 1: Distribution de la consommation d'énergie primaire dans le monde par source d'énergie en 2016
(*dans ce graphique la tourbe et le pétrole de schiste sont incorporés avec le charbon)[2]

Objectivement, il est difficile de croire qu'un changement radical puisse arriver et qu'alors les 86% d'énergie non renouvelables seront remplacés par des énergies renouvelables tout en maintenant le niveau de vie moyen actuel. L'indicateur utilisé en première approche pour évaluer le niveau de vie est le PIB. Et comme le montre l'annexe A, il semble que la valeur du

PIB soit très fortement liée à la consommation d'énergie. La croissance c'est par définition une augmentation du PIB, donc la croissance demande une augmentation de la consommation d'énergie. Or, nous vivons dans un monde fini, et l'énergie n'est pas infinie. Donc, à part trouver une autre planète, nous devons vivre avec l'énergie qui est disponible et exploitable sur Terre.

1.2.2. France

Pour l'année 2016, la France a consommé l'équivalent de 245,76 Mtep d'énergie primaire (soit 1,79% de l'énergie mondiale) [3], [4]. La répartition de la consommation d'énergie pour 2016 nous informe sur la dépendance en énergie non-renouvelable de la France (Figure 2). La part d'énergie non renouvelable en France se monte à 88,7%, dont 42,7% d'origine nucléaire. La part des énergies renouvelables représente 11,3% du total. Il est à noter que 1,5% de l'énergie totale a été exportée sous forme d'électricité vers les pays voisins, et correspond donc à de l'énergie négative, dans le système « France ».

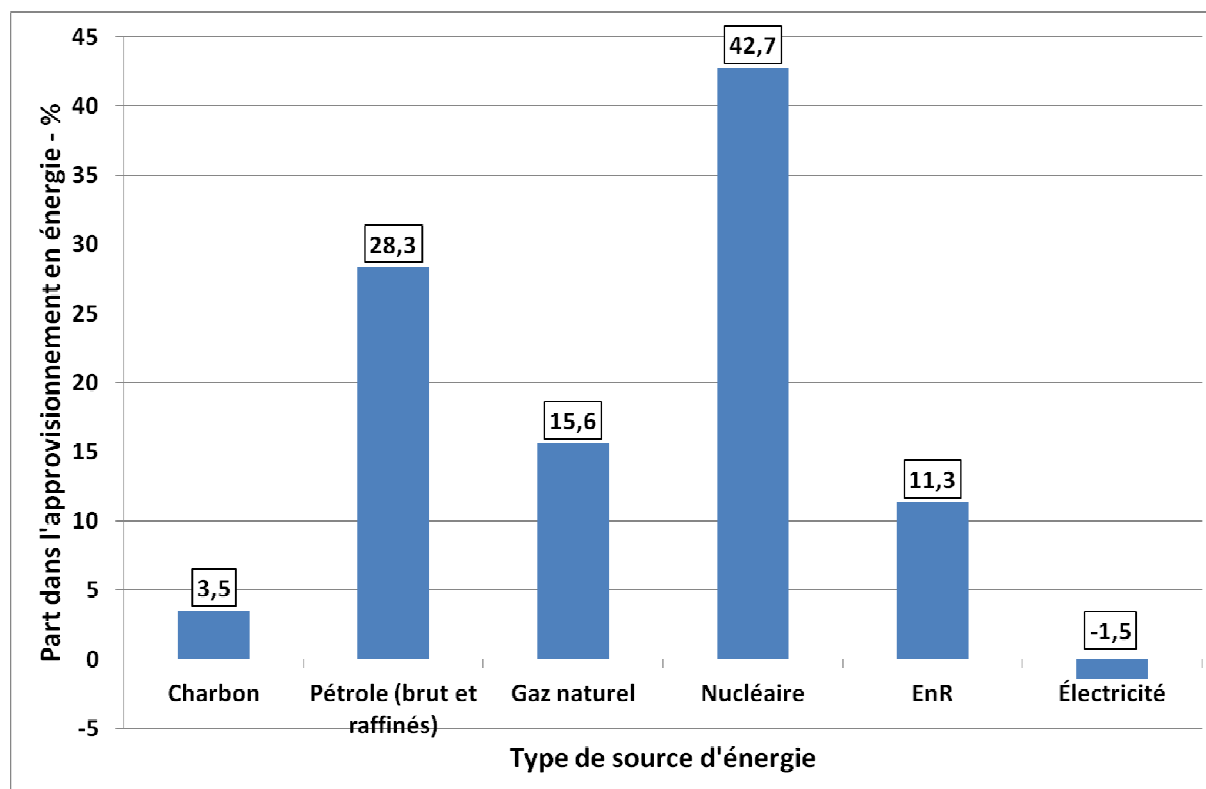


Figure 2: Répartition de la consommation d'énergie primaire en France en 2016 [3]

La France affiche donc une part d'énergie d'origine renouvelable similaire à la moyenne mondiale. La France, pays membre de l'Union Européenne doit, en accord avec les paquets climat-énergie 2020 et 2030 de l'Union Européenne, augmenter la proportion d'énergie renouvelable dans le mix énergétique. Les paquets climat-énergie imposent respectivement, d'atteindre une part en énergie renouvelable de 20% en 2020 et 27% en 2030. De son côté, la France s'est donnée, via la loi n° 2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique

pour la croissance verte, des objectifs plus ambitieux encore, à savoir porter la part des énergies renouvelables à 23 % de la consommation finale brute d'énergie en 2020 et à 32 % de la consommation finale brute d'énergie en 2030. Il s'agit donc, par rapport à 2016, de multiplier par 2 la production d'EnR en 4 ans, et par 3 en 14 ans. En parallèle, cette loi impose aussi de réduire de 30% la quantité de déchets non dangereux enfouis en 2020 et d'atteindre 50% en 2025 sur la base de 2010. Pour rappel, en France en 2012, 19,5 millions de tonnes de déchets non-dangereux ont été enfouis [5]. Nous aborderons plus en détails le traitement des déchets dans la partie 2.3 de ce chapitre (page 38).

1.3. La technologie n'est pas la solution miracle

1.3.1. La « Croissance Verte » (et les autres énergies)

Il est de plus en plus courant d'entendre parler ou de lire le terme « croissance verte », que ce soit dans les médias ou dans les documents des institutions comme l'OCDE [6]. Selon l'OCDE, la croissance verte signifie : « favoriser la croissance économique et le développement, tout en veillant à ce que les ressources naturelles continuent de fournir les ressources et les services environnementaux sur lesquels repose notre bien-être. Pour ce faire, elle doit catalyser l'investissement et l'innovation qui soutiendront une croissance soutenue et donneront lieu à de nouvelles opportunités économiques » [6].

A l'échelle du monde, cette « croissance verte » des énergies renouvelables est en fait écrasée par la croissance du charbon, du pétrole et du gaz naturel. Comme le montre la Figure 3, il est certain que la part des énergies renouvelables (hors hydroélectrique) a fortement augmenté entre 1991 et 2016, cependant leur importance respective dans le mix énergétique mondial est bien faible. Et le charbon, pourtant perçu comme une énergie du siècle dernier, n'a jamais été aussi largement consommé.

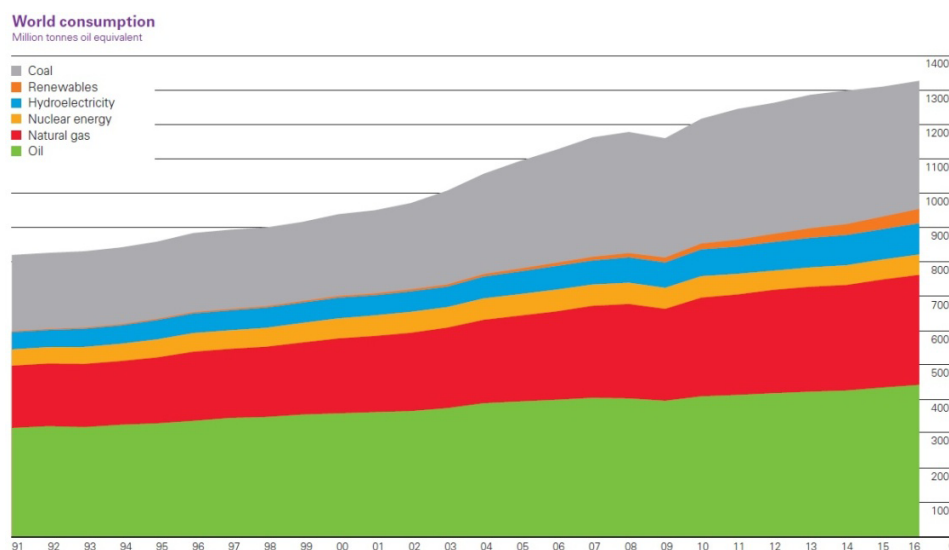


Figure 3: Consommation mondiale d'énergie dans le monde suivant les sources, de 1991 à 2016 [4]

Certes ce constat est mondial, et il semble pourtant qu'en France les choses changent. En effet, la puissance raccordée des installations éoliennes et photovoltaïques a fortement augmenté depuis 2000 [7]. Le changement de modèle pour la production d'énergie commence peut-être d'abord dans les pays développés à l'image de la France ?

1.3.2. 100% Electricité renouvelable en 2050 en France ?

Un rapport de l'Ademe de 2016 [8] s'est intéressé à la possibilité de produire 100% de l'électricité française à partir d'Energies Renouvelables (EnR) d'ici à 2050. Cette production 100% EnR repose très largement sur de l'éolien pour quasiment toutes les régions de France métropolitaine, le solaire ayant une plus grande place dans les régions du sud, plus ensoleillées (Figure 4). Dans ce rapport, la place du thermique renouvelable est très peu étudiée, et n'est représentée que par les Unités d'Incinération des Ordures Ménagères (UIOM), la cogénération au bois, et la cogénération via méthanisation. De plus, seules les cogénérations au bois ou via méthanisation sont considérées comme pouvant se développer.

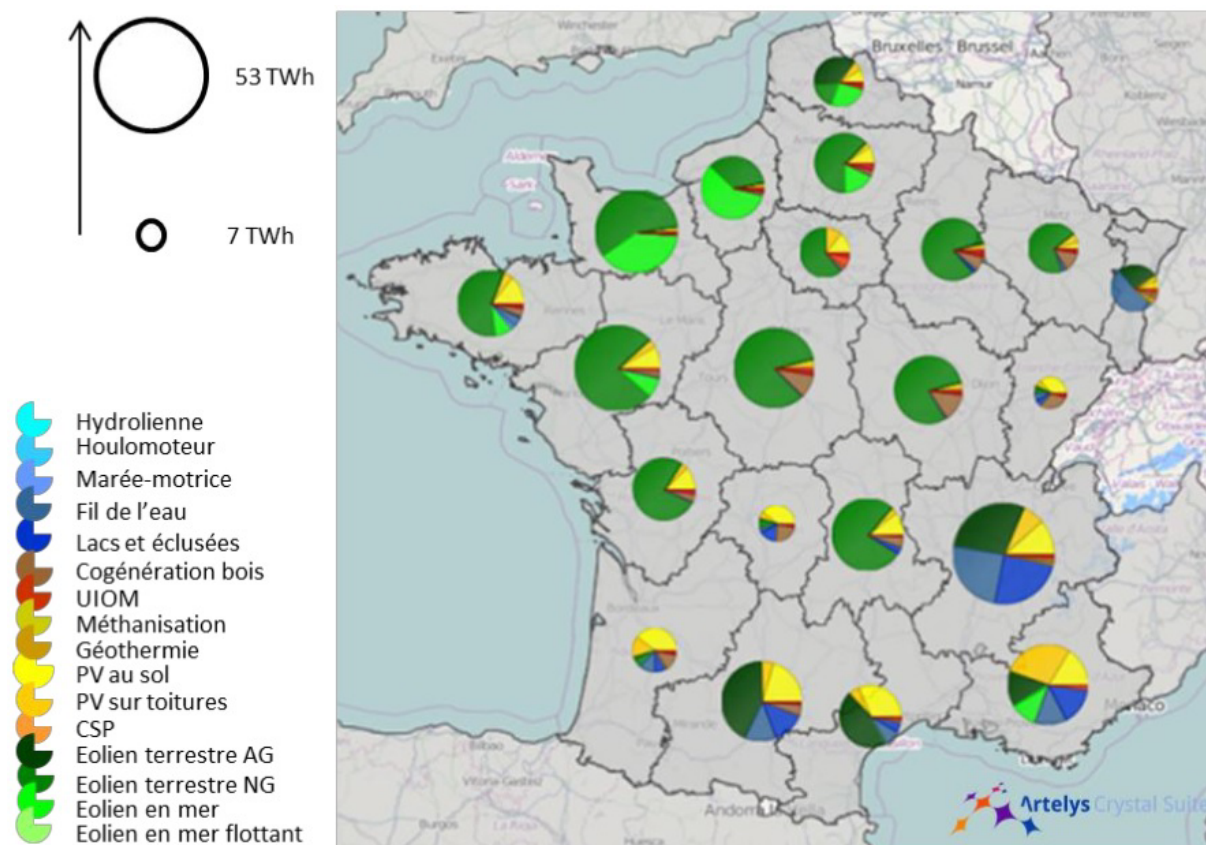


Figure 4 : Décomposition des sources d'EnR par région métropolitaine, dans un mix 100% EnR en 2050 [8]

On ne peut contrôler le climat et donc on ne peut choisir ni lorsqu'il fera beau, ni lorsque le vent soufflera. Par conséquent, il est clair que ni l'éolien ni le solaire ne sont des énergies pilotables. De plus, le soleil et le vent ne sont pas présents uniformément sur la France, ce qui implique

que, même s'il y a du vent ou du soleil à un endroit, la totalité du parc français installé ne peut fonctionner pleinement. Ainsi d'après la société RTE [7], responsable du transport de l'électricité en France, en 2015 le facteur de charge³ de l'éolien en France atteint en moyenne 24,3% (suivant les mois entre 15,1 et 34,4%) tandis que pour le solaire, le facteur de charge en France atteint en moyenne 15% (suivant les mois entre 6,4 et 24,5%) (Figure 5). On notera que le facteur de charge maximal atteint oscille entre 55,6 et 86,3% pour l'éolien, et entre 41,5 et 83,5% pour le solaire, avec notamment des facteurs de charge (maximum et moyen) très faibles de novembre à février.

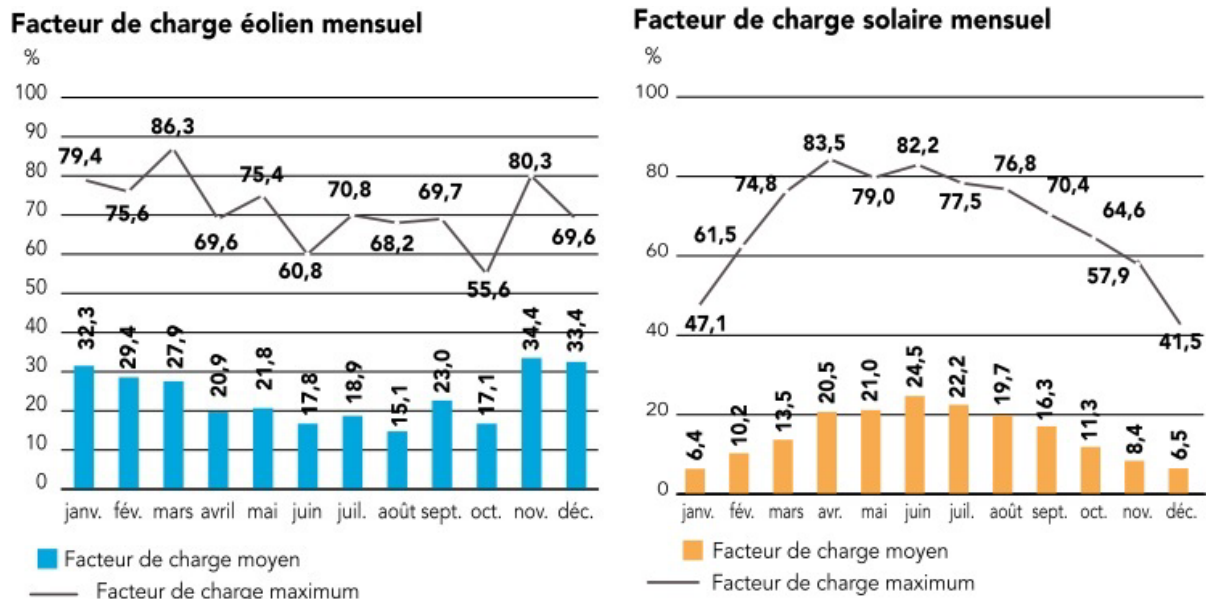


Figure 5: Facteurs de charge maximum et moyen pour l'éolien (gauche) et le solaire (droite) en France en 2015 [7]

Ce facteur de charge montre qu'il faut disposer d'une puissance installée supérieure à la puissance effectivement demandée. *A contrario*, le thermique renouvelable ne dépend pas des conditions extérieures pour être opérationnel, ce qui en fait alors un atout majeur dans une perspective de déploiement des énergies renouvelables, car il est pilotable et permet donc de répondre rapidement à des appels de puissance. Il se place donc en complément de ces énergies renouvelables dépendant des conditions climatiques, telles que le solaire et l'éolien.

1.3.3. « High Tech » ou « Low Tech » ?

Le développement des EnR est inévitable dans l'optique d'un changement de mode de production d'énergie. Les énergies renouvelables se présentent sous des formes diffuses et discrètes à l'image du vent, du soleil, ou de la biomasse. Ce caractère discret de la disponibilité de la ressource impacte la production d'énergie, en particulier via le facteur de charge. La solution peut apparaître comme simple, il suffit alors de construire suffisamment d'unités de production d'énergie renouvelable pour subvenir à nos besoins énergétiques actuels.

³ Le facteur de charge est défini comme la puissance réelle produite sur la puissance totale installée

Cependant, cela mobiliserait une quantité de ressource considérable, ce qui ne permet pas d'être aussi optimiste sur un déploiement massif d'installations.

En effet, la construction d'éoliennes, de panneaux solaires, de centrales hydrauliques ou de centrales biomasse nécessite des ressources, notamment des ressources métalliques. Comme on peut le voir en Figure 6, un changement de production énergétique, basé sur des énergies fossiles aujourd'hui, vers des énergies renouvelables implique une forte demande sur les métaux. On notera que les centrales de combustion d'huile de colza et le photovoltaïque se démarquent par une forte demande en métaux, vient ensuite l'éolien, puis les centrales de cogénération au bois, et l'hydraulique (difficilement lisible sur la figure 6).

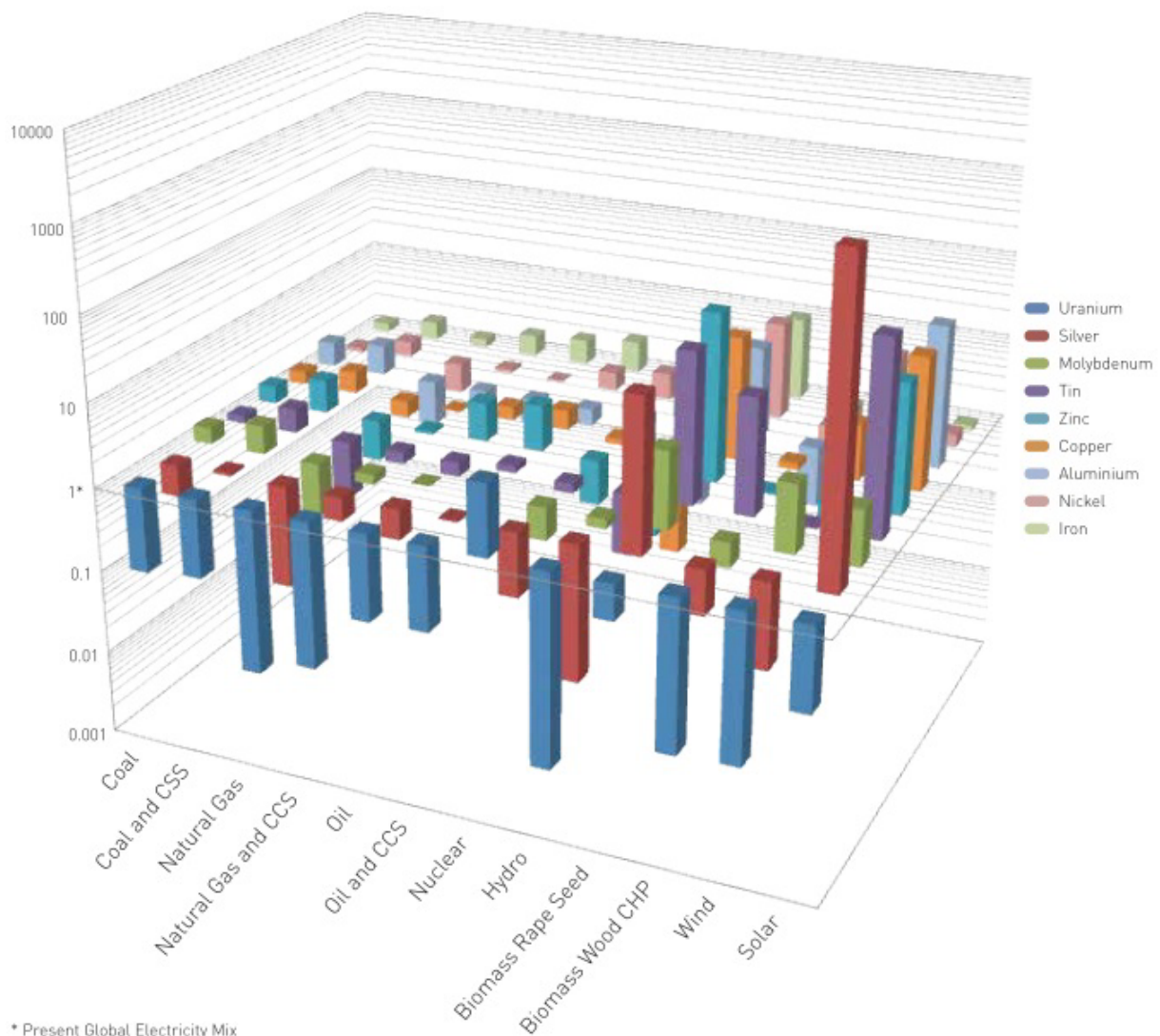


Figure 6: Demande en métaux pour différentes source d'énergie, en comparaison avec le mix global actuel (base 1) [9]

Ces ressources métalliques sont elles-mêmes non renouvelables, et sont donc en déclin [9]. De fait, l'Homme a commencé à prélever dans la nature les ressources les plus faciles d'accès et les plus concentrées. Puis, une fois le gisement épuisé, il a fallu trouver un nouveau gisement,

qui est alors moins concentré en ressources et/ou plus profond sous terre. Ainsi le taux de métal dans le minerai extrait est de plus en plus faible, à l'image du cuivre sur la Figure 7. En effet le taux de cuivre dans le minerai exploité est passé de 2-2,5% en 1905 à 0,6-0,8% en 2015.

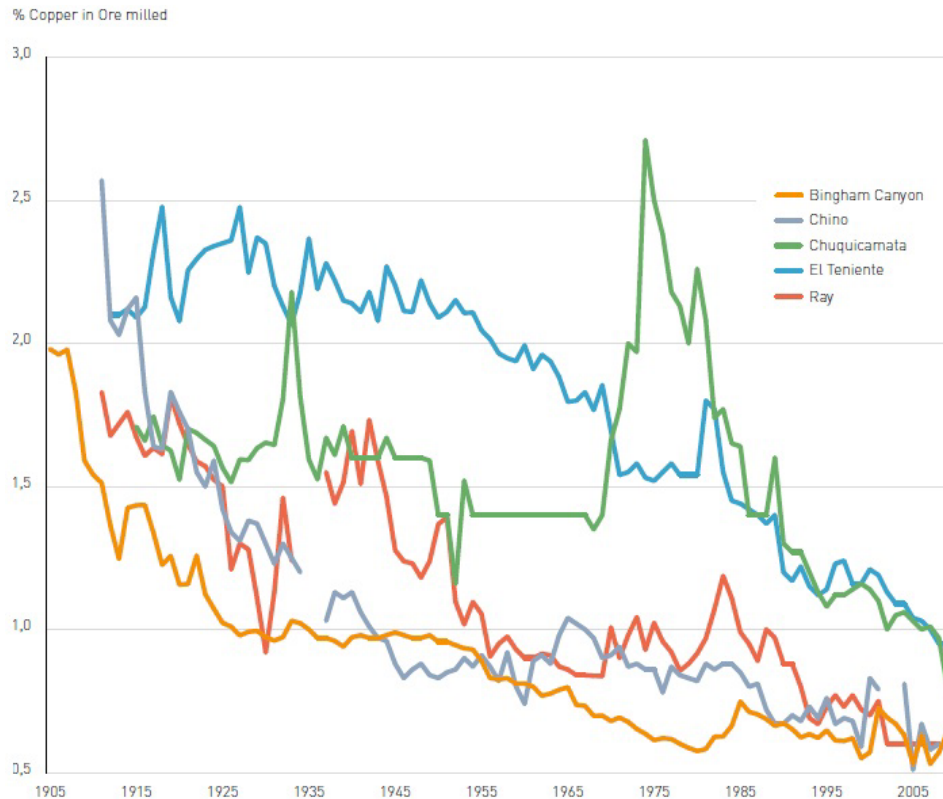


Figure 7: Evolution de la teneur en cuivre dans le minerai exploité pour 5 mines importantes de 1905 à 2005
[9]

On pourrait expliquer cette diminution de concentration par une augmentation des performances de production du cuivre qui permet alors d'exploiter des gisements moins riches, et qu'une diminution de concentration va, au pire, entraîner une augmentation du prix du cuivre, mais qu'il y en aura toujours de disponible moyennant des investissements croissants.

Cependant, la baisse de la teneur en minerai implique, à production de métal pur constante, une augmentation de la quantité de minerai à extraire, donc une augmentation de la consommation d'énergie, accompagnée inévitablement d'une augmentation de la quantité de roche déchets [9]. Or le métal à extraire est nécessaire pour la production d'énergie. Donc on entre dans un cercle vicieux où on veut du métal pour pouvoir avoir de l'énergie, mais l'appauvrissement des minerais nous demande de plus en plus d'énergie, qui nous demande de plus en plus de métal... En ce qui concerne les énergies, on utilise le EROI (Energy Return On Investment) qui est le ratio d'énergie utilisable acquise à partir d'une source donnée d'énergie, rapportée à la quantité d'énergie dépensée pour obtenir cette énergie. Quand $EROI > 1$, le stock d'énergie exploité est « rentable », c'est-à-dire qu'il fournit plus d'énergie qu'il en faut pour extraire cette énergie. Par contre quand $EROI < 1$, on dépense plus d'énergie pour l'extraction que ce qu'on récupère. On observe ainsi des EROI décroissants dans le temps pour le pétrole, car les gisements sont de plus en plus compliqués à exploiter (offshore, sable, schiste...). On peut alors

appliquer le même raisonnement pour les métaux et on pourrait alors définir un seuil minimal en dessous duquel il n'est plus « rentable » énergétiquement d'extraire un métal.

Dans l'absolu, une diminution de la concentration d'un minerai n'est pas un problème en soi, si on considère que le stock de métal extrait reste dans la technosphère⁴, et donc disponible pour une utilisation ultérieure, via le recyclage par exemple. Mais c'est sans compter l'usage dispersif que nous faisons des métaux [10], cumulé à la perte par usure. En effet, plusieurs métaux sont utilisés dans des applications qui les dispersent dans la nature ou qui les diluent dans d'autres métaux. L'exemple le plus flagrant (et le plus extrême certes) est celui du titane, qui montre un usage dispersif à hauteur de 95% du titane produit annuellement [10]. Le titane est utilisé dans des cosmétiques ou en peintures pour sa couleur blanche sous forme de TiO₂. Il finit alors dans les boues de stations d'épuration ou reste sur les parties de meubles/murs peintes, qui finiront enfouies ou incinérées, donc dans des mâchefers, qui sont enfouis...

Table 1 : Utilisation dispersive de différents métaux [10]

Métal	% usage dispersif (chimie hors catalyse)	Exemples d'applications
Cadmium	20 %	Pigments (plastique, verre, céramique), stabilisant (plastique)...
Chrome	≈ 10 %	Pigments, tannage des cuirs...
Cobalt	17 %	Pigments, pneus, colles, savons, siccatis...
Étain	14 %	Stabilisant (PVC), peintures anti-algues, préservation (bois)...
Manganèse	10 %	Piles, additif (céramique), pharmacie, purification (eau) ...
Molybdène	≈ 30 %	Pigments, lubrifiants...
Plomb	12 %	Additif (verre/cristal, céramique), stabilisant (PVC), pigments...
Titane	95 %	Pigments, cosmétiques, dentifrices...
Zinc	6 %	Pigments, pneus, cosmétiques, pharmacie...

Pour finir, il n'est pas évident de recycler les métaux en alliage tout en gardant les mêmes propriétés. En effet, il existe de nombreux alliages différents de métaux, or le nombre de filières de traitement est limité. Ainsi, les alliages de basse qualité (typiquement non-inox) se retrouvent dans une filière de « recyclage » qui utilise ces alliages, certes, mais pour produire un alliage dit « acier carbone », typiquement employé pour le fer à béton. La matière est ainsi conservée, mais le métal à proprement parler n'est pas récupéré et les propriétés particulières qu'il peut présenter sont perdues [10].

Pour conclure sur l'aspect énergétique, conserver le même niveau de consommation énergétique via un déploiement massif des énergies renouvelables ne semble pas être possible, du moins pas durablement. Il sera donc nécessaire de diminuer la quantité totale d'énergie consommée ainsi que de recourir à des unités de production de petites tailles et demandant peu de matériaux (dans l'absolu).

⁴ On entend par « technosphère », tous les objets et produits issus d'une production technique

2. Les déchets : définition et caractérisations

Dans cette partie, nous allons premièrement définir le terme « déchets », et préciser ainsi les différents types de déchets répertoriés. Cela nous amènera à définir le type de déchets considérés pour le reste de l'étude. Nous allons nous intéresser aux moyens de collecte, de traitements des déchets, ainsi qu'à leurs compositions.

2.1. La définition de « Déchets », les différents déchets

Selon l'article 2 de la « Convention de Bâle sur le contrôle des mouvements transfrontaliers de déchets dangereux et de leur élimination » [11] du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE), les « déchets » sont : « des substances ou objets qu'on élimine, qu'on a l'intention d'éliminer ou qu'on est tenu d'éliminer en vertu des dispositions du droit national ». Cette définition est ainsi reprise par l'article 3, paragraphe 1 de la directive 2008/98/CE de l'Union Européenne [12], qui définit les déchets comme « toute substance ou tout objet dont le détenteur se défait ou dont il a l'intention ou l'obligation de se défaire ». Cette directive exclut cependant, à l'article 2 paragraphe 1 et 2, les types de déchets suivants :

- a) les effluents gazeux émis dans l'atmosphère;
- b) les sols (in situ), y compris les sols pollués non excavés et les bâtiments reliés au sol de manière permanente;
- c) les sols non pollués et autres matériaux géologiques naturels excavés au cours d'activités de construction lorsqu'il est certain que les matériaux seront utilisés aux fins de construction dans leur état naturel sur le site même de leur excavation;
- d) les déchets radioactifs;
- e) les explosifs déclassés;
- f) les matières fécales, à condition qu'elles ne relèvent pas du paragraphe 2, point b) ;
- g) les pailles et autres matières naturelles non dangereuses issues de l'agriculture ou de la sylviculture et qui sont utilisées dans le cadre de l'exploitation agricole ou sylvicole ou pour la production d'énergie à partir d'une telle biomasse au moyen de procédés ou de méthodes qui ne nuisent pas à l'environnement et ne mettent pas en danger la santé humaine.

Sont exclus du champ d'application de la présente directive, dans la mesure où ils sont déjà couverts par d'autres dispositions communautaires:

- a) les eaux usées;
- b) les sous-produits animaux, y compris les produits transformés couverts par le règlement (CE) no 1774/2002, à l'exception de ceux qui sont destinés à l'incinération, la mise en décharge ou l'utilisation dans une usine de biogaz ou de compostage;

c) les carcasses d'animaux morts autrement que par abattage, y compris les animaux mis à mort pour l'éradication d'une épizootie, et qui ont été éliminés conformément au règlement (CE) no 1774/2002;

d) les déchets résultant de la prospection, de l'extraction, du traitement et du stockage de ressources minérales, ainsi que de l'exploitation des carrières, couverts par la directive 2006/21/CE du Parlement européen et du Conseil du 15 mars 2006 concernant la gestion des déchets de l'industrie extractive.

Parmi les déchets ainsi définis, on retrouve une catégorie de déchets se présentant sous forme solide. Ce sont ces types de déchets qui nous intéressent dans le cadre de cette thèse. Les déchets solides regroupent un large panel de matériaux différents, et sont produits par différents secteurs d'activité. La Banque Mondiale [13] a classé en 9 groupes les sources de déchets en détaillant les types de matériaux retrouvés dans ces déchets.

Table 2 : Classification des sources de déchets et des matériaux composant les déchets [13]

Secteur	Source typique	Types de déchets solides
Résidentiel	Logements individuels ou collectifs	Déchets alimentaires, papier, cartons, plastiques, textiles, cuir, déchets verts, bois, verre, métaux, cendres, déchets spéciaux (e.g. objets volumineux, électroniques, électroménagers, piles, huiles, pneus) et déchets dangereux ménagers (e.g. peintures, aérosols, bouteilles de gaz, déchets contenant du mercure, huile de moteur, produits ménagers)
Industriel	Industrie lourde et légère, fabrication, chantiers, chimie, énergie (à l'exclusion de déchets spécifiques de procédés si la municipalité ne supervise pas leur collecte)	Déchets ménagers, emballages, déchets alimentaires, matériaux de construction et de démolition, déchets dangereux, cendres, déchets spéciaux
Commercial	Magasins, hôtels, restaurants, marchés, bureaux	Papier, carton, plastique, bois, déchets alimentaires, verre, métaux, déchets spéciaux, déchets dangereux, déchets électroniques
Institutionnel	Écoles, hôpitaux (déchets non médicaux), prisons, bâtiments gouvernementaux, aéroports	Idem « Commerce »
Construction et Démolition (C&D)	Nouveaux chantiers de construction, réparation de routes, sites de rénovation, démolition de bâtiments	Bois, acier, béton, terre, briques, carreaux
Services Municipaux	Nettoyage des rues, aménagement paysager, parcs, plages, autres zones récréatives, stations d'épuration des eaux et des eaux usées	Balayages de rue; mobilier urbain; les déchets généraux provenant des parcs, des plages et d'autres zones récréatives; boue

Tout ce qui précède devrait être inclus dans les déchets solides municipaux (DSM). Les déchets industriels, commerciaux et institutionnels sont souvent regroupés et représentent généralement plus de 50% des déchets solides municipaux. Les déchets de C&D sont souvent traités séparément: s'ils sont bien gérés, ils peuvent être éliminés séparément. Les éléments ci-dessous sont considérés comme des déchets solides municipaux si la municipalité supervise leur collecte et leur élimination

Procédés	Fabrication lourde et légère, raffineries, usines chimiques, centrales électriques, extraction minière et traitement	Déchets de procédés industriels, matériaux de rebut, produits hors spécifications, scories, résidus
Déchets médicaux	Hôpitaux, maisons de soins infirmiers, cliniques	Déchets infectieux (pansements, gants, cultures, écouvillons, sang et fluides corporels), déchets dangereux (objets tranchants, instruments, produits chimiques), déchets radioactifs provenant de thérapies contre le cancer, déchets pharmaceutiques
Agriculture	Cultures, vergers, vignobles, parcs d'engraissement, fermes	Déchets alimentaires périmés, déchets agricoles (par exemple balles de riz, tiges de coton, coquilles de noix de coco, déchets de café), déchets dangereux (par exemple pesticides)

Les déchets solides sont généralement collectés par les municipalités et sont appelés « déchets solides municipaux» (DSM). Les déchets de construction et de démolition (C&D) sont composés d'une part particulièrement élevée de matériaux denses et inertes tels que le béton et les briques. Par exemple, en 2012, en France, les déchets de C&D représentent plus de 70% du total des déchets (247 Mt de C&D sur 345 Mt au total) [5]. Les déchets C&D sont généralement hors de la définition des déchets solides municipaux.

Dans son rapport de 2012, la Banque Mondiale regroupe trois définitions de déchets solides municipaux (DSM) selon l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE), l'Organisation Panaméricaine de la Santé de l'Organisation Mondiale de la Santé (OPS-OMS) et le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC):

Table 3: Définitions de "Déchets Solides Municipaux" selon l'OCDE, l'OPS-OMS et le GIEC [13]

Organisation	Acronyme	Définition de « Déchets Municipaux Solides »
Organisation de Coopération et de Développement Economiques	OCDE	Les déchets municipaux sont collectés et traités par ou pour les municipalités. Cela couvre les déchets ménagers, y compris les déchets encombrants, les déchets similaires provenant du commerce, des immeubles de bureaux, des institutions et des petites entreprises, la cour et le jardin, les balayages, le contenu des conteneurs et le nettoyage du marché. Les déchets provenant des réseaux municipaux d'égouts et de traitement, ainsi que la construction et la démolition municipales sont exclus
Organisation Panaméricaine de la Santé de l'Organisation Mondiale de la Santé	OPS-OMS	Déchets solides ou semi-solides générés dans les centres de population, y compris les déchets domestiques et commerciaux, ainsi que ceux provenant des petites industries et institutions (y compris les hôpitaux et les cliniques); balayage des rues du marché, et du nettoyage public
Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat	GIEC	Le GIEC inclut ce qui suit dans les DSM: le gaspillage alimentaire; jardin et les déchets des parcs; papier et carton; bois; textiles; couches (couches jetables); caoutchouc et cuir; plastiques; métal; verre (dont poterie et porcelaine); et d'autres (par exemple, les cendres, la poussière, le sol, les déchets électroniques)

2.2. Plus de consommation entraîne plus de déchets produits

Les DSM regroupent principalement les déchets provenant des lieux de travail (bureaux, restaurants ...) et des lieux de vie (ménages, municipalité). Les déchets provenant des industries sont souvent collectés via un autre système de collecte (privé). Le taux de production de DSM (en kg/an/habitant) peut être corrélé à la consommation d'énergie primaire par habitant (en kgep - kg d'équivalent pétrole) comme le montre la Figure 8:

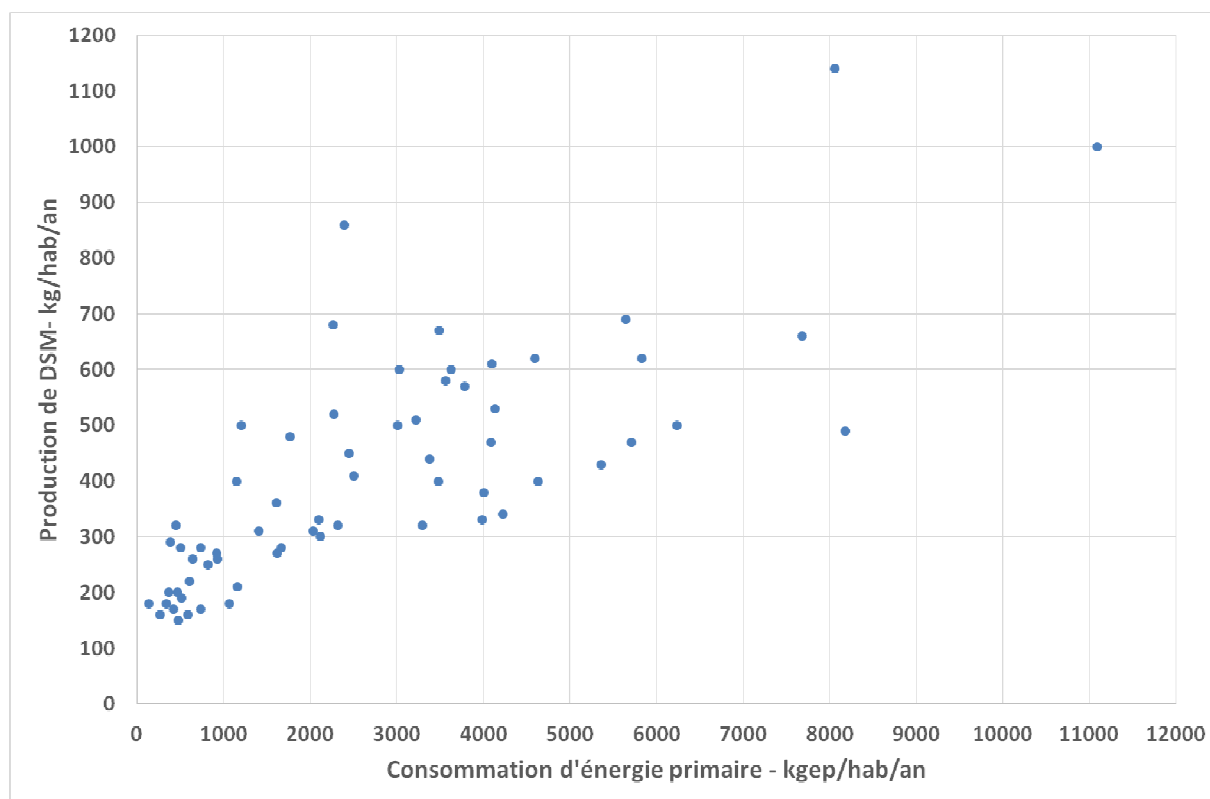


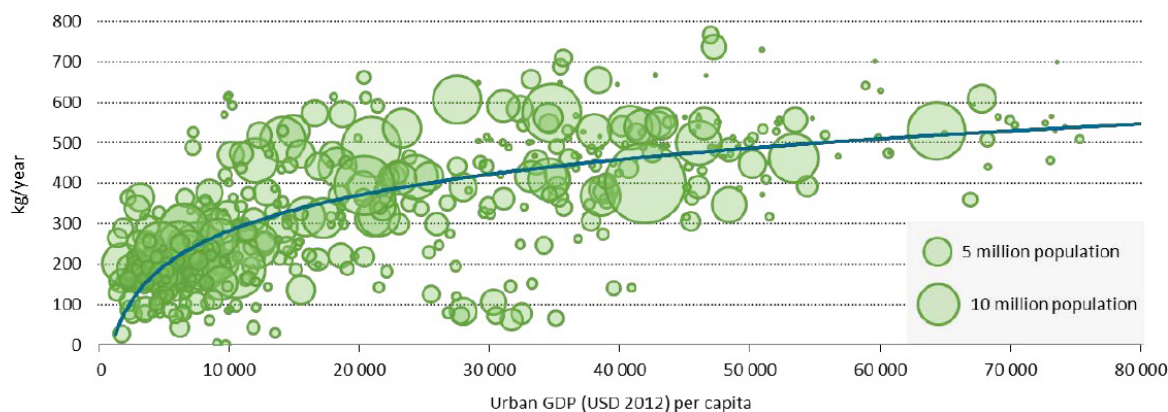
Figure 8: Production de DSM en fonction de la consommation d'énergie primaire pour plusieurs pays* pour l'année 2000⁵

Le taux de production de déchets solides municipaux peut également être corrélé au niveau de vie en utilisant l'indicateur du Produit Intérieur Brut (PIB) par habitant. La production de DSM dépend du produit intérieur brut (PIB) pour les faibles PIB (< 20k\$/hab), ce qui est montré par la représentation de la production urbaine de déchets solides municipaux par habitant de l'Agence internationale de l'énergie (AIE) pour différentes villes du monde (Figure 9). Pour les plus hauts PIB (> 20k\$/hab), la variation de PIB ne semble plus impacter significativement la production de déchets. On peut faire l'hypothèse que les personnes vivant dans les villes à hauts PIB ont des modes de vie similaires, basés sur la consommation.

⁵Production de DSM par habitant en 2000 – source : GIEC [115]

Consommation d'énergie primaire pour 2000 - source : IEA Statistics © OECD/IEA 2014

*Liste des pays concernés: Argentine, Australie, Autriche, Bangladesh, Belgique, Bolivie, Brésil, Bulgarie, Canada, Chine, Colombie, Costa Rica, Cuba, Chypre, République tchèque, Danemark, République dominicaine, Estonie, Finlande, France, Allemagne, Grèce, Guatemala, Honduras, Hongrie, Islande, Inde, Indonésie, Irlande, Italie, Japon, Lettonie, Lituanie, Luxembourg, Malaisie, Malte, Mexique, Myanmar, Népal, Pays-Bas, Nicaragua, Norvège, Pérou, Philippines, Pologne, Portugal, République de Corée, Roumanie, Fédération de Russie, Slovaquie, Slovénie, Espagne, Sri Lanka, Soudan, Suède, Suisse, Thaïlande, Turquie, Royaume-Uni, Uruguay, États-Unis, Venezuela, Vietnam



Note: Sizes of the bubbles correspond to the cities' populations in 2012.

Figure 9: Génération de DSM par habitant en zone urbaine en fonction du PIB de ces zones urbaines pour 2012 [14]

Étant donné que le PIB corrèle linéairement avec la consommation d'énergie primaire (cf annexe Annexe A : Relation PIB – Consommation d'énergie), il semble donc que la production de DSM puisse être comparée d'un point de vue économique ou d'un point de vue énergétique. En d'autres termes, il semble que plus un pays consomme (énergie ou matériaux) et plus la quantité de déchets produite est importante.

2.3. Collecte, traitements et caractérisations des déchets

Une fois que les déchets sont produits, la partie la plus difficile est la collecte. Les déchets ont un impact significatif sur la santé et l'environnement et peuvent conduire, s'ils sont gérés de manière incontrôlée, à des conséquences telles que la propagation des maladies, la pollution de l'air/eau/sol [15]. Bien qu'un bon système de gestion des déchets représente des dépenses, les coûts résultant d'une mauvaise gestion des déchets dépassent généralement les coûts initiaux [13]. En outre, l'AIE souligne que plus le PIB d'un pays est élevé, plus le taux de collecte des DSM est élevé (Figure 10). Le taux de collecte des déchets solides municipaux atteint 100% une fois que le PIB national par habitant dépasse 25 000 US Dollar 2012.

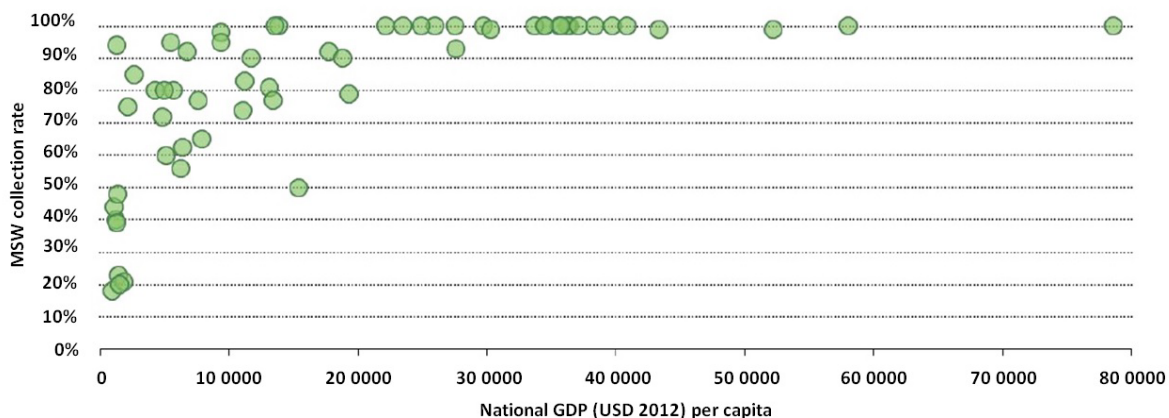


Figure 10: Taux de collecte des DSM en fonction du PIB par habitant d'un pays [14]

Selon l'article 4, paragraphe 1 de la directive 2008/98/CE de l'Union Européenne [12], le traitement des déchets doit suivre une « Hiérarchie des déchets », définie comme suit :

« La hiérarchie des déchets ci-après s'applique par ordre de priorité dans la législation et la politique en matière de prévention et de gestion des déchets:

- a) prévention;
- b) préparation en vue du réemploi;
- c) recyclage;
- d) autre valorisation, notamment valorisation énergétique; et
- e) élimination (stockage par enfouissement). »

On peut retrouver un schéma de cette hiérarchie des déchets en Figure 11. La hiérarchie des déchets donne la priorité à la gestion des déchets du haut vers le bas du triangle.

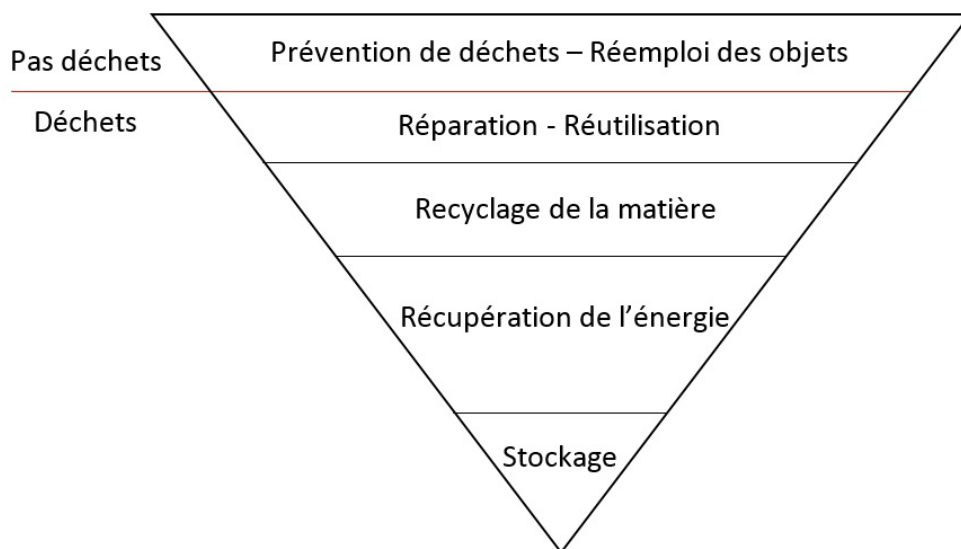


Figure 11: Hiérarchie des Déchets selon l'Union Européenne

La première étape est le réemploi du produit et/ou la prévention des déchets. A ce stade, la matière n'est pas considérée comme un déchet, c'est par exemple une vieille voiture quand elle peut encore remplir sa fonction. Dans ce cas, le verbe "réemployer" est le terme correct.

La deuxième étape est la réutilisation des déchets, à partir de cette étape, la matière est considérée comme un déchet. C'est par exemple un pneu crevé ou des produits électriques dysfonctionnels. Le déchet pourrait remplir sa fonction d'origine seulement après réparation. Dans ce cas, le verbe "réutiliser" est le terme correct.

Si la deuxième étape n'est pas possible, la troisième étape est le recyclage de la matière dans les déchets. Dans ce cas, les plastiques, le bois, le textile, etc... sont extraits et triés pour être utilisés comme ressource brute.

Cependant, les produits sont souvent fabriqués avec des mélanges de matières différentes qui peuvent être difficiles à recycler, comme les emballages sous vide pour aliments qui peuvent être fabriqués avec un film multicouche comprenant 2 ou 3 types de plastiques [16]. Les matériaux qui ne peuvent pas être recyclés dans les conditions technico-économiques actuelles entrent dans l'étape de récupération d'énergie. Typiquement, les déchets sont brûlés dans des incinérateurs mais tout procédé permettant de récupérer de l'énergie peut être envisagé, comme la gazéification ou la pyrolyse [17].

La dernière étape est l'élimination dans une décharge contrôlée, ou encore dans un centre de stockage ou centre d'enfouissement, ce qui nécessite la sélection d'un site approprié, le contrôle de l'accès et le compactage des déchets. Le principe d'enfouissement des déchets génère des gaz à effet de serre (GES) par dégradation anaérobie des déchets. Ces gaz contiennent notamment du méthane (CH_4). Le gaz issu des sites d'enfouissement, ou « gaz de décharge », doit être collecté et brûlé en pratique dans un moteur à combustion interne (ICE) ou directement en torchère.

Avec cette hiérarchie des déchets, la récupération d'énergie est finalement le traitement ultime avant élimination. Il doit être bien compris que l'objectif principal de la hiérarchisation des déchets est la réduction des déchets produits. Les procédés de valorisation énergétique des déchets utilisent des déchets résiduels qui sont passés par le processus «prévention/réemploi → réutilisation → recyclage». Dans tous les cas, ces procédés de valorisation énergétique ne doivent pas être considérés comme une solution miracle au traitement des déchets.

La façon dont sont traités les déchets, ainsi que leurs compositions dépendent fortement du revenu économique d'un pays. Dans son rapport « What a waste: A global review of solid waste management » [13], la Banque Mondiale décompose les pays en 4 catégories selon un point de vue économique en utilisant le Revenu National Brut (RNB) par habitant (le RNB est équivalent au PIB, cf Figure 97 en annexe page 245); les données principales sont rassemblées dans le Table 4.

Table 4: Production, collecte, coûts, composition et traitement des déchets en fonction des revenus par habitant pour 4 classes de pays [13]

Pays	Revenu faible	Revenu intermédiaire inférieur	Revenu intermédiaire supérieur	Revenus élevés
Revenu (RNB/hab)	< US\$ 876	US\$ 876 - 3465	US\$ 3466 - 10725	> US\$ 10725
Génération de déchets (tonnes/hab/an)	0,22	0,29	0,42	0,78
Efficacité de collecte (% collecté)	43%	68%	85%	98%
Coûts estimés du traitement des déchets solides				
Coût 2010	US\$ 1,5 milliards	US\$ 20,1 milliards	US\$ 24,5 milliards	US\$ 159,3 milliards
Composition des déchets (définitions Table 47 en annexe page 246)				
Biodégradable - %	64	59	54	28
Papier - %	5	9	14	31
Plastique - %	8	12	11	11
Verre - %	3	3	5	7
Métaux - %	3	2	3	6
Autres - %	17	15	13	17
Type de traitement des déchets (en pourcentage)				
Décharge - %	13	49 ⁶	32	0,01
Enfouissement - %	59	11	59	43
Compostage - %	1,3	2,2	0,96	11
Recyclage - %	0,53	5,2	1,4	22
Incinération - %	1,33	0,22	0,13	21
Autres - %	26	33	6,2	3,6

NB : Certains pays ne fournissent que les quantités de déchets qui vont en décharge ou en enfouissement, le reste est intégré à la catégorie « autres ».

Les déchets des pays à revenus élevés présentent des différences significatives par rapport aux déchets des autres pays:

⁶ Cette valeur est relativement haute, due à l'inclusion de la Chine

- Une teneur relativement faible en déchets organiques, équilibrée par les déchets de papier
- Une part plus élevée de verre et de métal
- Presque aucun déchet en décharge
- Une proportion élevée de déchets compostés, recyclés et incinérés

La part des déchets enfouis et mis en décharge (reconnus officiellement) représente jusqu'à 43% pour les pays à revenus élevés, 91% pour les pays à revenu intermédiaire supérieur, 60% pour les pays à revenu intermédiaire inférieur et 72% pour les pays à faible revenu. Puisque ces méthodes d'élimination ne récupèrent ni matière ni énergie, un effort considérable doit être fait pour traiter ces déchets selon la hiérarchie des déchets. En outre, le taux de collecte des déchets solides doit être sensiblement amélioré, en particulier pour les pays à revenu faible et moyen inférieur.

3. Energie thermique renouvelable à partir des déchets

Nous avons montré qu'il est nécessaire de développer la production d'énergie à partir de procédés de conversion thermochimique. Nous allons d'abord présenter les techniques actuelles permettant de valoriser l'énergie contenue dans les déchets.

3.1. Les techniques d'aujourd'hui

Jusqu'à aujourd'hui, le premier objectif du traitement thermique des déchets n'est pas la récupération d'énergie mais bien la diminution du volume et de la masse de déchets ultimes, c'est-à-dire à enfouir. Cependant, il est aussi intéressant de récupérer l'énergie libérée par la conversion des déchets, sous forme de chaleur et/ou d'électricité.

Lombardi et al. [17] ont répertorié 4 types de traitements thermiques des déchets envisageables :

- Combustion (ou Incinération)
- Gazéification
- Plasma
- Pyrolyse

Le procédé de combustion est le plus répandu voire quasiment le seul utilisé, avec pour l'Europe 455 unités d'incinération réparties dans 18 pays, et 89 incinérateurs pour les Etats-Unis [18]. On peut retrouver sur la Figure 12 la répartition du nombre d'incinérateurs suivant les pays européens, la France disposant du plus grand nombre d'incinérateurs devant l'Allemagne et l'Italie.

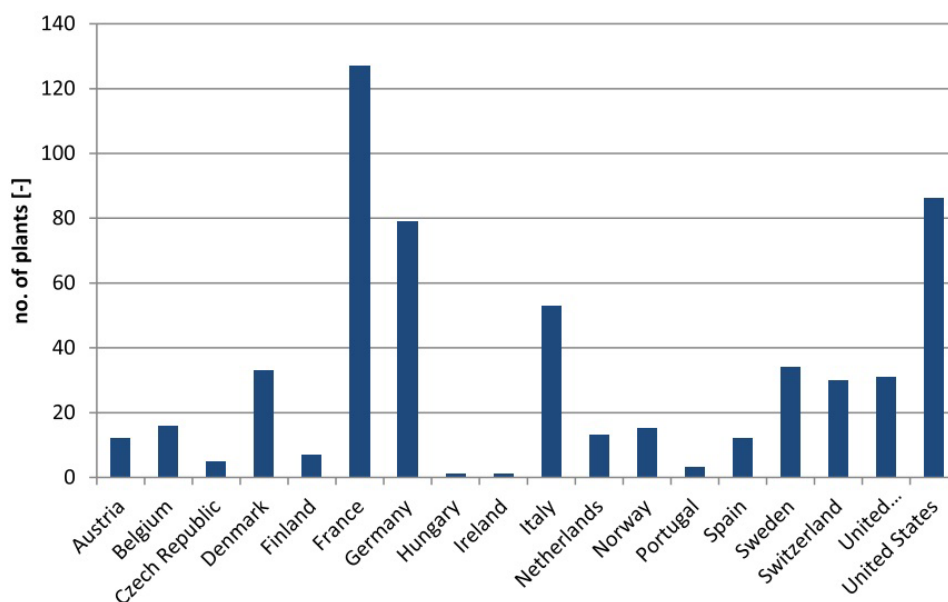


Figure 12: Répartition des incinérateurs suivant les pays en Europe et Etats-Unis [18]

Parmi ces installations d'incinération (exceptées les installations des Etats-Unis), 87% sont du type à grille mobile, 10% sont des lit fluidisés et 3% sous forme de four tournant [17]. Les ordures ménagères présentent un PCI de l'ordre de 6 à 15 MJ/kg [17], relativement faible en comparaison avec des combustibles solides conventionnels comme le charbon fossile (20 - 33 MJ/kg [19]). Les rendements de conversion électrique sont relativement faibles pour les incinérateurs, de l'ordre 20% à 31% suivant la taille de l'installation [17]. A titre de comparaison, les rendements de conversion électrique pour les centrales à charbon varient entre 30 et 41% suivant les pays [20]. La nature même des ordures ménagères contribue en premier lieu à cette diminution de rendement. En effet, les ordures ménagères contiennent un mélange de matière, bien souvent contenant une forte part de déchets organiques humides (28 à 64% de déchets biodégradables - Table 4).

Les déchets peuvent maintenir une combustion stable, dès lors qu'ils présentent un PCI supérieur à 5-7 MJ/kg, et n'ont alors pas besoin d'apport extérieur d'énergie (typiquement gaz naturel) [17]. Le PCI est principalement impacté par le taux de cendres et l'humidité des déchets (cf Figure 13 [17]). Il existe un diagramme ternaire, dit diagramme de Tanner, qui permet de représenter le domaine couvert par l'auto-combustibilité des déchets.

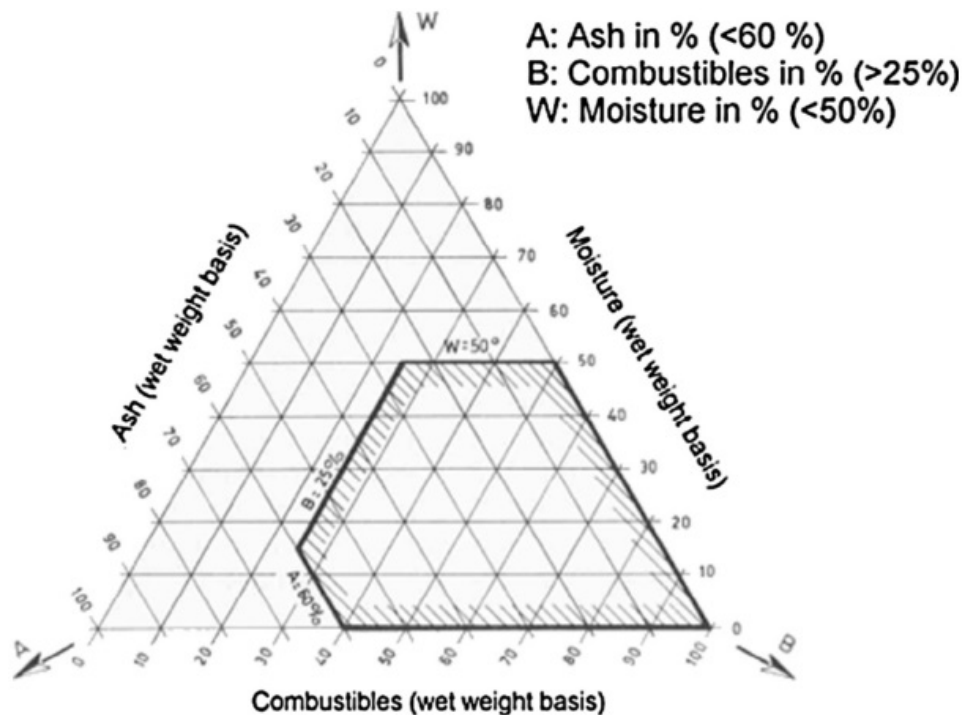


Figure 13: Diagramme ternaire de Tanner, montrant le domaine d'auto-combustibilité [17]

Les déchets brûlés en incinérateur sont en vrac et contiennent tous types de matières, ce qui implique de mauvaises propriétés en tant que combustible. Un tri plus poussé des déchets peut permettre d'améliorer les propriétés « combustibles », par exemple en éliminant la fraction inerte (verre, métaux) ou en éliminant la fraction humide, plus apte à être traitée en méthanisation ou compostage.

3.2. La situation en France

Bien que l'objectif principal ne soit pas de produire de l'énergie à partir des déchets, l'incinération des déchets en France représente 51% du parc de production d'électricité renouvelable à partir de thermique (Figure 14). La construction de nouvelles centrales Biogaz et Bois-énergie et autres biocombustibles solides fait cependant diminuer petit à petit la part des déchets ménagers dans le parc thermique renouvelable [7], [21], [22].

Composition du parc bioénergies

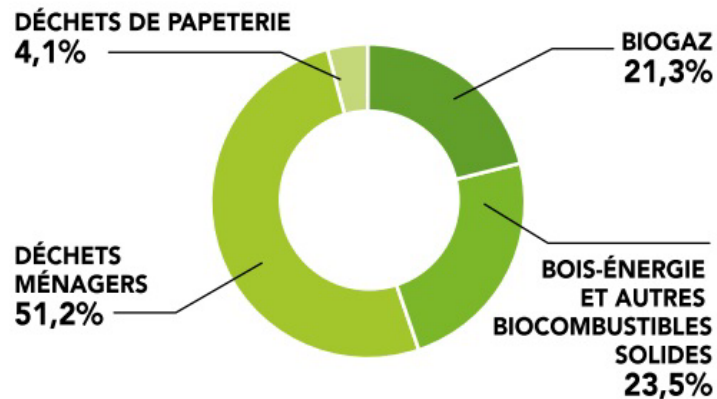


Figure 14: Contribution des différentes sources de thermiques renouvelables pour la production d'électricité dans le parc total en France en 2015 [7]

En 2014 en France, les incinérateurs ont produit environ 2,5 Mtep d'énergie primaire (33% en électricité et 66% en chaleur) [5], ce qui représente 14,7% de l'ensemble de la production d'énergie à partir de thermique renouvelable (Bois, biodiésel, huile, éthanol...) et environ 1% de la production totale d'énergie primaire en 2014 [3].

En ce qui concerne la France, on a montré que les déchets représentent la majeure partie de production d'électricité à partir de procédés thermiques renouvelables. De plus, ils constituent d'ores et déjà une part non-négligeable de l'énergie totale obtenue à partir de matières renouvelables. L'utilisation des déchets pour la production d'énergie fait donc déjà ses preuves et son développement permettrait de contribuer à la réduction des émissions de gaz à effet de serre, ainsi que d'atteindre les objectifs de la loi n° 2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte.

4. Analyses comparatives de la gazéification et de la combustion

Par rapport à la combustion, la gazéification de combustibles solides crée un gaz de synthèse riche en CO et H₂, appelé syngaz, qui doit être débarrassé de ses polluants avant d'être brûlé en moteur ou turbine. Un lavage permet d'éliminer une grande partie de ces polluants dans le gaz de synthèse avant utilisation pour production d'énergie, alors que dans le cas de l'incinération une grande partie des polluants se retrouve dans les gaz de combustion. En gazéification, l'apport d'air constitue 25-30% de l'air nécessaire à une combustion stœchiométrique ($\lambda = 0,25-0,3$), là où l'incinération fonctionne avec un excès d'air compris entre 40 et 150% ($\lambda = 1,4-2,5$) [17]. De ce fait, le flux de syngaz à traiter est bien plus faible que le flux de gaz de combustion qui doit être traité en incinération. Le système qui utilisera le syngaz (turbine ou moteur) ne devra alors pas disposer d'un lourd système de traitement des gaz de combustion, car cette étape aura été faite sur le syngaz.

Arena [23] a comparé la gazéification et la combustion pour le traitement des déchets ménagers et en a conclu que la gazéification présente plusieurs avantages, dont les suivants :

- La production du gaz de synthèse permet d'envisager d'autres utilisations que la combustion directe.
- L'utilisation de moteur ou de turbine pour la production d'électricité permet d'atteindre des rendements plus importants qu'avec la combustion/turbine à vapeur.
- La température de fonctionnement étant plus faible, cela limite la volatilisation des métaux en particulier des alcalins, causant notamment des encrassements.
- La gazéification permet d'utiliser des installations plus petites (< 330 t/j) pour la production d'énergie.
- L'atmosphère réductrice de la gazéification diminue fortement les émissions de dioxines et furanes.
- Les avancées techniques dans la combustion de gaz (pré-mélange, mélange pauvres) permettent d'atteindre des taux faibles en NOx.
- Les installations de gazéification sont modulaires (capacité d'adaptation au combustible) et faciles à installer.

Leckner [24] a comparé la combustion et la gazéification pour la valorisation énergétique des déchets, mais sur des aspects relatifs aux deux types de procédés. Comme la gazéification permet d'utiliser de plus petites installations, il semble peu probable qu'une utilisation autre que énergétique soit économiquement envisageable (typiquement production de carburants liquides par Fischer-Tropsch) dans le cas de ces « petites » installations.

Le procédé permet de produire de l'électricité à plus petite échelle qu'avec l'incinération. Comme le gaz de synthèse doit être lavé pour éliminer les potentielles perturbations liées à des polluants lors de la combustion du gaz de synthèse cela crée de nouveaux effluents (liquide et solide), qui sont alors à traiter en accord avec les normes environnementales.

4.1. Choix de la gazéification à l'air en lit fixe co-courant

Il existe deux grands principes de fonctionnement pour les réacteurs de gazéification à savoir :

- Les réacteurs à lit fixe
- Les réacteurs à lit fluidisé

Table 5: Contraintes sur le combustible et conditions opératoires de 4 types de réacteurs de gazéification [25]

Type de réacteur	Co-courant	Contre-courant	Lit Fluidisé	Lit Circulant
Contraintes sur le combustible				
Taille particule – mm	20 - 100	5 - 100	10 - 100	< 1
Humidité - %m	< 20	< 50	< 40	< 15
Cendres - %m-sec	< 5	< 15	< 20	< 20
Morphologie particules	uniforme	presque uniforme	uniforme	uniforme
Densité vrac - kg/m³	> 500	> 400	> 100	> 400
Fusion des cendres - °C	> 1250	> 1000	> 1000	> 1250
Sortie du procédé				
Température - °C	700 - 1200	700 - 900	< 900	< 900
Concentration en Goudrons	faible	haute	modérée	modérée
Contrôle	facile	très facile	complexe	complexe
Echelle de puissance (MW_{th})	< 5	< 20	10 – 100	> 20
PCI du gaz de synthèse – MJ/Nm³	4,5 – 5	5 – 6	4 – 4,5	5,5 - 6

Les réacteurs à lit fluidisés nécessitent des équipements particuliers, notamment pour la fluidisation du lit, qui ne permettent pas une utilisation économiquement rentable à petite échelle. Il faut posséder un minimum de compétences pour pouvoir maîtriser ce type de procédé. L'utilisation d'un lit fluidisé permet d'augmenter significativement les échanges thermiques du lit de solides inertes vers les particules de combustible. Ceci permet d'assurer une meilleure conversion et d'augmenter le débit de combustible (donc la puissance de l'installation), ainsi qu'un craquage des goudrons. Cependant, la température maximale est limitée (max 900°C) afin d'empêcher la fusion des cendres et l'agglomération de ces cendres aux particules du lit, entraînant un changement des conditions du régime de fluidisation. Cette limitation en température conduit donc à une teneur modérée en goudrons dans le syngaz. De plus, ce procédé requiert un broyage poussé du combustible afin d'obtenir de petites particules (en particulier pour le lit fluidisé circulant), ce qui entraîne une forte présence de particules fines dans le gaz de synthèse. Cela en fait cependant son principal avantage, qui est de pouvoir utiliser presque tous types de combustibles.

Les réacteurs à lit fixes sont quant à eux plus simples d'utilisation et couvrent une gamme relativement large allant de la petite à la moyenne échelle (5 MWth) pour les lits co-courant, et jusqu'à la grande échelle (20 MWth) pour les lits contre-courant. Les équipements annexes au réacteur sont relativement simples et rendent aisé le contrôle de ce type de réacteurs. En comparaison du lit fluidisé, les lits fixes n'ont pas systématiquement de système d'homogénéisation, ce qui augmente la contrainte sur la qualité du combustible. De plus, la température dans le réacteur n'est pas homogène et décroît en fonction de la distance à la zone d'oxydation (voir chapitre 3, section 1.1 page 74).

Les réacteurs à lit fixes contre-courant sont moins contraignants que les lits co-courant sur la qualité du combustible. Ainsi, l'humidité du combustible peut atteindre les 50% avec les lits contre-courant, alors qu'un maximum de 20% est souvent conseillé pour les lits co-courant [25]. Par contre, la température de la zone d'oxydation est plus faible pour les réacteurs contre-courant (900°C) que pour les lits co-courant (jusqu'à 1200-1300°C). Cette plus haute température permet une meilleure conversion du solide, assurant aussi un craquage plus poussé des goudrons.

En résumé, les réacteurs lit fixe co-courant se présentent comme l'option optimale pour la gazéification. En effet, ils couvrent une gamme de puissance allant de la petite à la moyenne puissance, tout en bénéficiant d'un contrôle simple du procédé. Ce type de procédé peut donc être déployé pour de l'électrification rurale comme pour une production à plus grande échelle. La zone d'oxydation, située en partie basse du réacteur peut atteindre les 1200-1300 °C, permettant à la fois une bonne conversion solide-gaz et un craquage des goudrons. Ce type de réacteur est détaillé au chapitre 3, section 1 page 74.

5. Synthèse et conclusion

Nous venons de présenter le contexte actuel en ce qui concerne la production de déchets, ainsi que la production énergétique. Que ce soit à l'échelle mondiale ou au niveau de la France, la situation arrive à un tournant majeur. Nous nous rendons plus ou moins compte que nous vivons dans un monde fini, où les quantités de matière et d'énergie sont limitées.

Pour ce qui est des déchets, une trop grande part des déchets est encore enfouie, ce qui représente un gaspillage de matière et d'énergie. Une partie des déchets enfouis est composée de matière renouvelable (bois, nourriture) et une autre partie par des ressources non renouvelables (plastique principalement). L'interdiction de l'enfouissement et la réutilisation des déchets impliquerait alors directement une réduction de la pression sur les stocks de ressources naturelles. Une utilisation rationnelle des matières peut permettre de produire des biens qui après leurs 1^{ère} utilisation pourront être réparés/mis à jour afin de resservir un maximum de fois, si leur fonction initiale n'est plus possible on pourra alors récupérer les matières pour les utiliser dans d'autres applications. Au final, quand les matières ne pourront plus être réutilisées, elles entreront dans la case « valorisation énergétique ». Une partie des ressources énergétiques proviendra alors des déchets, c'est pourquoi il est intéressant d'analyser la composition de ces déchets, les performances possibles et les pollutions engendrées par l'utilisation de déchets pour la production d'énergie.

Pour l'aspect énergétique, nous ne pouvons pas continuer sur le chemin emprunté il y a 200 ans et qui base toute notre production énergétique sur des ressources fossiles. Les travaux en cours sur le changement climatique ne permettent plus de mettre en doute l'origine humaine de ce phénomène [26]. Nous ne pouvons pas poursuivre sur cette voie dont les conséquences dramatiques sur l'environnement se confirment [26], ce qui pose un problème éthique majeur, car les conséquences climatiques en question se vérifieront de façon inégale sur les populations. Mais surtout nous ne le pouvons pas physiquement en raison de la limitation des stocks de ressources non-renouvelables. Et une solution qui proposera autant ou plus d'énergie qu'actuellement tout en étant renouvelable semble loin d'être possible. Une alternative très peu souvent mentionnée est la diminution de la quantité d'énergie consommée. Cette alternative a le mérite de proposer une solution concrète, réalisable dans un temps court à l'échelle humaine et mondialement. Cela impliquera une décroissance économique, et donc une diminution du niveau de vie, mais en conséquence directe, cela réduira automatiquement les quantités de ressources mobilisées, et donc les quantités de déchets produits.

Disposer d'une énergie renouvelable est une chose, pouvoir la contrôler en est une autre. Ainsi, l'éolien et le solaire sont des énergies renouvelables mais non pilotables. Il est donc nécessaire de disposer d'un mix énergétique robuste permettant de prendre en compte des variations temporelles de production. Afin de ne pas dépendre des conditions climatiques, il faut donc aussi développer des moyens de productions pilotables, ce qui est le cas des procédés de conversion thermique. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à l'utilisation des déchets, conditionnés sous formes de Combustibles Solides de Récupération (CSR) pour la production d'énergie par gazéification à l'air en lit fixe co-courant.

« Mais.. ?!? Mais qu'est-ce que c'est que cette matière ? Mais c'est d'la merde ?!? »

Le pharmacien

Le père Noël est une ordure

J-M Poiré et Le Splendid

Chapitre 2 - Les Combustibles Solides de Récupération (CSR)

Chapitre 2 : Les Combustibles Solides de Récupération (CSR)

Introduction

Récemment créé, le statut de Combustible Solide de Récupération (CSR) a pour but d'inciter à la production d'un combustible à partir de déchets. L'idée est donc de produire un combustible avec des propriétés intéressantes pour la production d'énergie, ce qui constitue la valeur ajoutée des CSR en comparaison des déchets en vrac.

Dans ce chapitre nous présentons ce que signifie le terme de Combustible Solide de Récupération en commençant par présenter la législation Française. Nous continuons par une étude ayant pour but d'identifier et d'évaluer tous les CSR potentiels ainsi que le gisement actuellement disponible en France.

Sur la base de cette étude, nous avons choisi cinq combustibles différents, représentatifs de la large diversité de matières et de compositions pouvant exister. Nous présenterons les analyses physico-chimiques réalisées sur ces combustibles, permettant de valider l'appartenance des déchets choisis au statut des CSR.

L'étude bibliographique de la gazéification de CSR en lit fixe co-courant réalisée au chapitre 3 (section 2, page 80) nous a conduit à travailler avec des mélanges de CSR. Nous présenterons donc les analyses physico-chimiques de ces mélanges, qui serviront pour la suite dans les analyses et discussions de cette étude.

1. La création du statut Combustibles Solides de Récupération (CSR)

Afin de réduire les déchets enfouis jusqu'à l'objectif d'un enfouissement nul, on a vu la nécessité de tout d'abord réduire la quantité de déchets potentiels, ensuite d'améliorer les performances de tri des déchets, et enfin d'améliorer les performances d'utilisation des déchets en valorisation énergétique. Les propriétés des déchets en vrac sont mauvaises d'un point de vue valorisation énergétique. L'amélioration des performances de tri va de fait permettre de disposer de plusieurs flux de déchets triés. On pourra alors orienter au mieux les différents flux de déchets vers les filières de valorisation énergétiques adéquates. Ainsi les déchets humides sont destinés à la valorisation biologique (e.g. méthanisation), et les déchets solides sont destinés à la valorisation thermochimique (combustion, pyrolyse, gazéification). Afin d'accompagner cette tendance, une classe de déchets a été créée afin de prendre en compte et de mettre en valeur ces déchets triés destinés à être valorisés en énergie. Il s'agit du statut de Combustibles Solides de Récupération (CSR). Alors que l'incinération vise avant tout à réduire la quantité de déchets en exploitant l'énergie libérée, l'utilisation de CSR est quant à elle orientée vers une production d'énergie réduisant simultanément la quantité de déchets.

1.1. La législation en France

Le statut législatif pour les Combustibles Solides de Récupération (CSR) est entré en vigueur le 23 Mai 2016, pour la préparation de CSR [27] et l'utilisation de CSR pour la production de chaleur et/ou d'électricité [28]. La production d'énergie à partir de CSR est encadrée par le régime des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE), sous la rubrique n°2971.

Un combustible ne peut être considéré comme CSR que s'il satisfait à 7 critères [27]:

- Il est préparé à partir de déchets non-dangereux
- Il a un PCI brut supérieur ou égal à 12 MJ/kg
- La teneur en mercure (Hg) est inférieure à 3 mg/kg-sec
- La teneur en chlore (Cl) est inférieure à 15 000 mg/kg-sec
- La teneur en brome (Br) est inférieure à 15 000 mg/kg-sec
- La teneur de la somme des halogénés est inférieure à 20 000 mg/kg-sec

Ces exigences imposent de fait une limitation de quelques polluants en entrée de procédés utilisant les CSR. Pourtant l'utilisation de CSR, considérés comme déchets, doit suivre des normes environnementales qui sont concrètement identiques aux normes relatives aux incinérateurs [29]. Alors qu'en réduisant les polluants potentiels en entrée, l'exploitant pourra simplifier son traitement des gaz par rapport à un incinérateur qui doit gérer ces polluants dans son traitement en sortie. Ce dernier point constitue un frein majeur au développement de l'utilisation de CSR en France.

1.2. Différents types de CSR

Selon la norme européenne EN 15359, « les CSR sont produits à partir de déchets non dangereux. Les déchets d'entrée peuvent être des déchets spécifiques d'une production, des déchets solides domestiques, des déchets industriels, des déchets de construction ou de démolition, des boues de stations d'épuration, etc. » [30]. On retrouve alors des catégories bien définies de CSR, ainsi que des CSR plus difficiles à caractériser. Pour ce qui est des CSR bien définis, on retrouve en particulier :

- Le CSR Bois, composé de déchets d'ameublement, de palette, de bois de déconstruction
- Le CSR Pneu, composé de broyats de pneus
- Le CSR Boues de STEP, composé de boues séchées de station d'épuration

Mais les CSR peuvent aussi être produits à partir d'ordures ménagères, ou de déchets issus du tri sélectif (papier/plastique). Dès lors, le CSR produit contient un mélange de plusieurs matériaux (plastiques, verres, bois, métaux), avec une grande hétérogénéité sur la densité et la forme des particules.

Avant d'être un déchet, la matière se trouvant dans le CSR faisait partie d'un objet qui avait une fonction particulière, et qui a donc subi un traitement. Ces traitements impliquent généralement l'utilisation de composés chimiques tels que des colles, des peintures, et des additifs, qui se retrouvent donc dans les CSR.

Le bois est traité avec de la colle, des vernis, des peintures... Il y a plusieurs types de colles et d'adhésifs dont les colles Urée-Formol (UF), Mélamine-Formol (MF), Phénol-Formol (PF), polychloroprène (colle contact) [31], [32]. Ces monomères contiennent notamment de l'azote (Urée, mélamine) ou du chlore, tandis que les peintures peuvent contenir des métaux comme le titane, le plomb (interdit maintenant, mais qui peut se retrouver sur de vieux objets mis au rebut) ou du chrome, ce qui augmente les concentrations en polluants dans le bois déchets.

Les pneus sont constitués de polymères, de textiles et d'armatures en acier [33]. Durant le procédé de vulcanisation qui permet de créer un réseau entre les chaînes de polymères du pneu, du soufre (S) doit être ajouté, menant à des teneurs allant de 1 à 1,9% en soufre dans les pneumatiques manufacturés, suivant le type de pneu. De plus, les pneus contiennent des métaux dans des proportions relativement importantes, avec par exemple de 1 et 1,8% de zinc (Zn), de 0,02 à 0,1% de manganèse (Mn) et de 0,04 à 0,3% de calcium (Ca). La fabrication de pneus inclut aussi l'ajout de noir de carbone pour ses propriétés mécaniques, notamment pour la résistance à l'abrasion. Ce noir de carbone est composé de très fines particules (10 à 500 nm), constituées à 95% de carbone élémentaire [34].

La collecte des emballages plastiques se fait via le tri sélectif, et on peut alors retrouver d'autres matières comme du verre, de l'aluminium ou du papier imprimé. La coloration des plastiques ainsi que les encres contiennent des métaux. On peut aussi retrouver des caoutchoucs, potentiellement vulcanisés, et contenant donc du soufre.

Les boues de STEP sont produites dans les stations d'épuration lors du traitement des eaux usées. Les boues proviennent d'une étape de dégradation biologique des substances organiques contenues dans les eaux, et contiennent de la matière organique provenant des

bactéries utilisées dans le traitement, mais aussi des matières organiques animales, végétales ainsi que des minéraux. Dans le cas d'une station d'épuration municipale, les boues contiennent tous les produits qui peuvent se retrouver dans l'eau. Ainsi on retrouve des minéraux provenant des crèmes et autres produits d'hygiène et cosmétiques, on retrouve des molécules issues des médicaments consommés par la population. De plus, lors du traitement des eaux usées, on ajoute un agent flocculant, permettant d'alourdir les particules en suspension, permettant une meilleure décantation dans l'étape finale. Cet agent flocculant se trouve être en pratique du chlorure ferrique de formule FeCl_3 . Le fer ajouté se retrouve dans les boues finales.

En comparaison avec du bois brut, que l'on peut considérer comme combustible solide renouvelable de référence, les CSR contiennent alors plus de composants pouvant être sources de pollution. C'est pourquoi, un intérêt particulier doit être porté sur le comportement et le devenir de ces polluants.

1.3. Le potentiel de CSR en France

1.3.1. Le gisement déchets Bois

Pour le mobilier, le gisement se monte à 3,2 Mt en 2013 (2,7 Mt provenant des particuliers et 0,5 Mt des professionnels) [5]. Selon une étude publiée par l'ADEME [35] sur l'évaluation du gisement du bois déchets (pas uniquement le mobilier), en 2012 le gisement de bois déchets hors emballages a atteint 5,3 Mt, desquelles 1,2 Mt ont été enfouies. En considérant un PCI moyen du bois de 18 MJ/kg, on peut estimer que la quantité d'énergie contenue dans le bois enfoui représente environ 6 TWh ou encore 0,52 Mtep. Cette quantité d'énergie représente 0,2% de l'énergie primaire consommée en France en 2012 (244,8 Mtep) [4].

1.3.2. Le gisement déchets Pneu

Pour les pneumatiques, le gisement atteint 456 000 tonnes en 2013 selon l'ADEME [5]. Pour la même année, l'organisme Aliapur a collecté 301 839 tonnes de pneus usagés, dont 249 192 tonnes ont été valorisés hors réutilisation (réemploi et rechapage), soit l'équivalent de 32,9 millions de pneus tourisme [36]. Sur les pneus qui ont été revalorisés, 55% ont été utilisés en tant que combustibles (typiquement dans les cimenteries et aciéries) car les pneus ont un PCI relativement élevé de l'ordre de 26 à 35 MJ/kg [33], et 28% ont été revalorisés pour la matière (dont 25% en granulats ou poudrette de gomme) [36]. Une faible part des pneus collectés, 1,75%, a servi dans le domaine dit « géotechnique ». Il s'agit en fait d'utiliser le pneu entier comme structure pour des routes par exemple. Il s'agit donc d'une sorte d'enfouissement « utile ». Une partie de ces pneus sont valorisés ailleurs qu'en France, notamment dans des cimenteries du groupe Lafarge au Maroc, dans une aciérie Arcelor-Mittal située au Luxembourg, ou encore dans une centrale de chauffage urbain du groupe E.ON en Suède. Au total, 71 118 tonnes de pneus ont été exportés dans un but énergétique. En considérant un PCI moyen de 30 MJ/kg, cela représente 0,6 TWh ou encore 0,05 Mtep. Cela dit dans ce cas, contrairement aux

cas du plastique et du bois, cela s'est fait dans le cadre d'un échange commercial, ce qui ne représente pas une perte sèche.

1.3.3. Le gisement déchets Plastique

En 2013, le gisement estimé de déchets d'emballages ménagers uniquement grimpe à plus de 4,7 Mt [5]. En 2012, le recyclage matière des emballages atteint 65% du total tous matériaux confondus. Cependant, une grande variabilité existe en fonction des matériaux considérés, ainsi les papiers cartons affichent un taux de recyclage matière de 92% quand les plastiques n'atteignent que 25% et le bois 29%. Le verre et les métaux sont recyclés en matière à hauteur de 73 et 74%, respectivement [5]. Selon la société Paprec, en 2009 il y a eu une production de 1,65 Mt de déchets d'emballages plastiques, dont 18% ont été recyclés matière, 37% valorisé énergétiquement, restant alors 45% mis en décharge [37]. Concrètement, en 2009 la France a donc enfoui environ 743 000 tonnes de plastiques provenant d'emballages, soit l'équivalent de 743 000 tonnes de pétrole. Cela représente 0,3% de la consommation primaire d'énergie en France pour 2009 (245,4 Mtep) [4].

En 2012, l'ADEME estimait à 4,5Mt/an le flux d'ordures ménagères résiduelles pouvant être traitées par les sites de Tri Mécano-Biologique (TMB) [38]. Le but de ce TMB étant de produire du compost à partir de la partie fermentescible des déchets, le reste étant considéré comme du refus de tri (plastiques, verre...). L'estimation haute de la ressource en CSR est comprise entre 1,8 et 2,7Mt/an (les refus de tri constituant 40 à 60% du flux entrant), sachant que ces refus de tri contiennent du verre ou des métaux qui ne constituent pas des CSR. Dans un autre rapport de l'ADEME de 2012, le potentiel de production de CSR venant d'ordures ménagères est estimé entre 0,5 et 2,5Mt/an quand le potentiel de production de CSR provenant d'activités économiques est de 1,7 à 4,7Mt/an. Ce CSR provenant d'activités économiques est *a priori* de meilleure qualité car il bénéficie d'un meilleur tri (en comparaison des ordures ménagères qui peuvent contenir de tout) [39]. En rappelant que la filière n'est pas très développée en France, l'ADEME précise qu'un site de TMB représente un investissement important et qu'il ne peut se faire qu'à la condition d'une « *présence d'exutoire* » telle que des incinérateurs, cimenteries ou centres de stockage de déchets non dangereux à proximité pour traiter le flux de « refus ».

1.3.4. Le gisement de Boues de STEP

En 2010 en France, environ 15Mt de boues de STEP brutes ont été produites, ce qui représente 1,5Mt de matières sèches [40]. Les traitements possibles pour ces boues sont l'incinération, la mise en décharge ou l'épandage sur les sols agricoles pour amendement. Ainsi 639 kt de matières sèches ont été épandues sur les sols agricoles, soit 42,6% du total. En plus d'apporter (ou de ramener plus exactement) des matières organiques aux sols, cette technique d'épandage est jusqu'à 2,5 fois moins chère que l'incinération. L'épandage est encadré par la réglementation française [41]. Il se fait sur 2 à 3% de la surface agricole utile française (285 600 ha), soit de l'ordre de 30 t/ha de matière brute. En plus de contenir des polluants, les boues contiennent notamment du fer suite au traitement de floculations/coagulation/décantation. Ainsi pour l'année 2011 en prenant tous les types d'épandages (donc pas uniquement pour des boues des STEP), 1,7 Mt de fer, 560 kt d'aluminium, 419 kt de zinc ou encore 56 kt de cuivre

ont été épandues sur les sols [40]. Ce sont autant de métaux qui sont perdus et qui ne sont plus disponibles pour une utilisation matière.

En considérant un PCI des Boues de 15,5 MJ/kg-sec (cf analyses des boues Table 7 page 63), la valorisation énergétique du gisement total de boues de STEP (1,5Mt de matières sèche) pourrait fournir une énergie de 0,56 Mtep, ce qui représente 0,22% de la consommation totale d'énergie primaire en France en 2012 [4].

1.4. Récentes avancées vers une classification des CSR

Depuis les années 2010 et les débuts de l'utilisation du terme « CSR », plusieurs travaux se sont intéressés à la caractérisation de cette ressource si complexe que sont les déchets. Notamment en 2011 avec la création des normes européennes de caractérisation des CSR. En 2015, les entreprises FEDEREC et COMPTE R ont produit un rapport très intéressant pour le compte de l'ADEME avec pour objectif la caractérisation des CSR dans le but de les utiliser en chaudières à combustibles solides [42]. On y retrouve une étude des ressources de CSR ainsi que des différentes matières retrouvées dans les flux de CSR. De plus, ce rapport propose un classement des CSR selon 7 critères :

- Le PCI
- La somme des halogènes
- La teneur en soufre
- La teneur en azote
- La teneur en cendres
- La masse volumique apparente
- La granulométrie

Le système de classification propose 4 classes pour chaque critère allant de A à D, avec une idée de « bonne » qualité pour la classe A et de « mauvaise » qualité pour le classe D. Les différentes classes pour chaque critère sont reportées dans la Table 6:

Table 6 : Classement des CSR sur 7 critères en 4 catégories proposé par FEDEREC et COMPTE R (tiré de [42])

Critère	Catégorie A/1	Catégorie B/2	Catégorie C/3	Catégorie D/4
PCI brut (MJ/kg)	> 20	16-20	12-16	< 12
Total halogènes (% sec)	< 0,5	0,5 - 1	1 - 2	> 2
Soufre (% sec)	<0,25	0,25 - 0,5	0,5 - 1	> 1
Azote (% sec)	< 0,5	0,5 -1,5	1,5 - 3	> 3
Cendres (% sec)	< 15	15 - 25	25 - 35	> 35
Masse volumique (kg/m3)	> 350	350 -500	100 - 350	< 100
Granulométrie (mm)	< 30	30 - 60	60 – 100	> 100

L'intégration des teneurs en soufre et azote est un très bon point, étant donné les fortes teneurs qui peuvent être retrouvées dans les combustibles et les émissions polluantes qui y sont liées (SO_x et NO_x notamment). La prise en compte des cendres est aussi un paramètre important qui peut causer des problèmes notamment de mâchefers ou d'agglomération de cendres dans les

conduites, ce qui est commun aux procédés de conversion thermochimique qui travaillent à « haute » température.

Cependant pour le critère du PCI, la différenciation en différentes catégories n'a d'intérêt que d'un point de vue économique. On note que les combustibles appartenant à la classe D (avec des PCI inférieurs à 12 MJ/kg-brut) ne sont pas considérés comme des CSR selon la législation française.

La classification proposée intègre deux paramètres importants pour des combustibles, à savoir la masse volumique apparente et la granulométrie. La masse volumique rend compte de considérations liées à la manipulation et au stockage du combustible. Ainsi un combustible à faible masse volumique sera compliqué à transporter et s'écoulera difficilement en plus de prendre beaucoup de volume de stockage pour une faible masse. En ce qui concerne la granulométrie, les catégories rendent compte des propriétés de combustion en brûleur et de ce fait plus la granulométrie est grande, plus un combustible « perd » en qualité (selon cette classification). Or cela dépend fortement du procédé considéré. En effet la combustion de combustible se fait principalement avec des poudres (brûleur ou lit fluidisé) mais dans le cas de la gazéification en lit fixe, les granulométries des catégories C et D sont préférées aux granulométries des catégories A ou B par exemple. De plus, le broyage de CSR requiert de l'énergie, ce qui abaisse le rendement global d'une installation.

Cette classification proposée par FEDEREC et COMPTE R repose sur l'utilisation des CSR en brûleurs de combustible solides. De ce fait, même si elle représente une classification intéressante, elle n'est pas universelle et dépend d'un procédé particulier. Elle a tout de même le mérite de proposer une première approche, qui pourra servir de base pour une classification plus large des CSR.

2. Combustibles retenus dans le cadre de ce travail de thèse

Les CSR regroupent un large panel de matériaux et donc de combustibles avec des propriétés physico-chimiques différentes. Pour ce travail, nous avons voulu étudier un panel décrivant au mieux la diversité des types de CSR existants. Nous présentons dans cette section les CSR choisis pour l'étude ainsi que leurs analyses physico-chimiques.

2.1. Sources et conditionnement

Les normes européennes de caractérisation physico-chimiques des CSR sont basées sur 5 types de CSR différents :

- Pneus déchiquetés
- Bois de démolition
- Boues séchées
- Déchets Municipaux
- Peluche de papier / Plastique

En accord avec la hiérarchie des déchets, les déchets municipaux doivent d'abord être triés pour récupérer la matière. Donc à terme, il n'y aura pas de déchets municipaux comme CSR car ils auront été triés. Par contre, de ce flux unique de déchets municipaux se créent plusieurs flux comme un flux de plastique, de papier, de carton, d'aluminium... Nous avons donc choisi d'utiliser 4 déchets différents, qui reprennent l'ensemble des matières aujourd'hui identifiées et disponibles, et qui sont potentiellement des CSR :

- Déchets bois
- Pneus usagés
- Déchets plastique
- Boues séchées



Figure 15: Photographies des combustibles bruts étudiés - Graduation en cm : a) Bois, b) CSR Bois, c) CSR Pneus, d) CSR Plastiques et e) CSR Boues de Step

En plus de ces déchets, un bois brut a été choisi pour servir de référence. Le bois brut choisi est du peuplier, issu de l'entreprise Ets Houée qui produit des emballages bois par déroulage. Ce bois est collecté dans le secteur Grand Ouest de la France, et provient de plantations de peupliers. Il s'agit de bois sous forme de plaquettes (Figure 15a). Les plaquettes brutes ont une humidité de l'ordre de 50%_m. Pour des raisons de conservation, mais aussi pour des critères de performances de gazéification (humidité < 20%_m), les plaquettes ont subi un séchage passif en étant stockées à l'extérieur au soleil, pour atteindre l'humidité d'équilibre du bois (9-10%_m avec de l'air à 20°C et 50% d'humidité relative) [43]. Dans la suite du document, nous utiliserons le terme « Bois » pour mentionner le peuplier.

Le déchet bois a été fourni par deux sources qui sont Kerval Centre Armor (syndicat de collecte et traitement des déchets ménagers sur la région de Saint-Brieuc), et la société HD Services, basée à Loudéac (22) qui fait du négoce de bois. Ce déchet Bois provient des apports en déchetterie faits par les habitants des communes aux alentours de Saint-Brieuc (22). Le déchet bois a été livré à la société Ets Houée. Deux échantillons de 100kg environ ont été envoyés à l'unité de recherche BioWooEB. Pour ces échantillons, un tri manuel a permis d'enlever les pièces métalliques les plus importantes (exemple serrure, cornières métalliques). Ensuite un broyage lent avec un broyeur à branche a permis d'homogénéiser la granulométrie, en débitant les plus longs morceaux, dans le but d'obtenir une granulométrie proche des plaquettes du Bois (Figure 15b).

Pour le CSR Pneu, le stock est constitué de morceaux de pneus broyés (Figure 15c). Ce stock a été fourni par Aliapur au laboratoire BioWooEB du Cirad dans le cadre d'une étude antérieure.

Le stock de CSR Plastique a également été fourni au laboratoire BioWooEB du Cirad dans le cadre d'une étude antérieure par le laboratoire CEA basé à Grenoble. Il s'agit de morceaux de plastique issus du tri sélectif, contenant plusieurs types de plastiques, e.g. polystyrène expansé, plastique mou, mousse polyuréthane (Figure 15d).

Les boues séchées proviennent de la station d'épuration de Louannec (22). Les boues ont été prélevées le lundi 18 septembre 2017 à 8h30. Ces boues ont la particularité d'avoir été séchées sous serre, avec un mélange assuré par un robot. Etant séchées, les boues sont sous la forme d'une terre fine, avec une fraction de très fines particules se retrouvant en suspension à la moindre manipulation. La granulométrie de la boue est < 2 mm (Figure 15e). Un échantillon d'environ 20kg a été envoyé à l'unité de recherche BioWooEB. Le traitement des eaux usées utilise comme réactif du chlorure ferrique (III) (FeCl_3) afin d'augmenter les performances de décantation des matières en suspension. Ce fer se retrouve alors dans les boues. A titre d'ordre de grandeur, en 2016 à le STEP de Louannec (22), 23,8 tonnes de chlorure ferrique ont été utilisées (soit 8,2 t de fer), et 46 tonnes de matières sèches de boues ont été produites. Dans l'hypothèse que tout le fer sous forme de chlorure ferrique se retrouve dans les boues, cela fait une teneur moyenne annuelle en fer de l'ordre de 17,8%_{m-sec}.

2.2. Caractérisations physico-chimiques - échantillons solides

Les caractérisations physico-chimiques ont été faites suivant les normes européennes concernant les CSR. Les protocoles présentés dans cette section sont ceux qui ont été utilisés pour les analyses de tous les échantillons solides : les combustibles initiaux, les charbons et fines particules récoltés après gazéification. Les analyses ont été soit faites au laboratoire BioWooEB, soit sous-traitées au laboratoire indépendant SOCOR.

Les analyses réalisées vont notamment permettre de statuer sur l'appartenance ou non de ces déchets au statut de CSR. Nous les considérons donc pour l'instant seulement comme des déchets.

2.2.1. Analyses réalisées dans l'unité BioWooEB

Les analyses immédiates (humidité, cendres et teneur en matière volatile) et les analyses élémentaires (carbone, hydrogène, azote) ont été faites au laboratoire BioWooEB pour le peuplier, le déchet Bois, de la gomme de pneu et les boues de STEP. Pour le déchet plastique, ces analyses ont été faites par le laboratoire SOCOR. Pour le pneu, l'organisme Aliapur a effectué des analyses complètes pour chaque type de pneu [33]. Les données concernant les pneus de véhicules légers (VL) ont été reportées dans la Table 7.

Table 7: Analyses immédiates et élémentaires (C-H-N) pour les combustibles initiaux

Normes	Combustible	Bois	Déchet Bois	Pneus		Déchet Plastiques	Boues STEP
	Source des analyses	BioWooEB	BioWooEB	BioWooEB (gomme de pneu)	Données Aliapur [33]	SOCOR	BioWooEB
[44]	Humidité - %m	10,2	9,7	0,9	-	-	14,0
[45]	Matières volatiles - %m	81,7	75,8	63,8	-	-	59,6
[46]	Cendres - %m	1,3	2,1	5,7	15	32,5	30,8
Par différence	Carbone Fixe - %m	17,0	22,1	30,6	-	-	9,6
[47]	PCI - MJ/kg-sec	18,7	18,9	36,4	30,2	14,0*	15,5
[48]	C - %msec	47,9	50,1	82,9	69,0	40,7	37,4
	H - %msec	5,8	5,8	7,3	6,2	5,0	4,9
	N - %msec	0,1	2,5	0,4	0,5	2,1	6,4

* : PCI calculé à partir de la corrélation issue du travail de Channiwala et al. [49].

Ces analyses permettent de montrer que chaque combustible choisi montre un PCI supérieur à 12MJ/kg, ce qui est un critère nécessaire au statut de CSR.

Les propriétés physiques des combustibles jouent un rôle important notamment dans les écoulements des particules dans le réacteur, ou encore sur les caractéristiques de décomposition thermique de la matière présente dans le mélange. L'humidité, la masse volumique en vrac ainsi que les tailles des particules de chaque combustible sont reportées dans la Table 8.

Table 8 : Propriétés physiques des combustibles

Combustible	Humidité	Masse volumique vrac	Composition	Gamme de tailles des particules
	%m	kg/m ³		Longueur x Largeur x Epaisseur - mm ³
Bois	10,2	150	Bois	15-60 x 5-40 x 3-10
Déchets Bois	9,7	250	Bois, peinture, colles, clous	15-60 x 5-40 x 5-10
Déchets Pneus	0,9*	410	Gomme, textile, fils métalliques	20-50 x 10-40 x 5-10
Déchets Plastique	n.d.	65	Polystyrène expansé, mousse polyuréthane, plastiques dur et mou, bois (rare)	15-30 x 15-30 x 1-15
Boues STEP	14	1000	Poudre fine, avec une partie très volatile	< 2 mm

* : analyse faite sur de la gomme de pneu seule

L'humidité du bois est de 10,2%m, soit l'humidité à l'équilibre pour du bois [43] dans les conditions d'humidité de l'air et de température dans le local de stockage du bois (50-60% humidité relative, 15-25°C). L'humidité du déchet bois est de 9,7%m, donc également proche de l'humidité d'équilibre pour du bois. L'humidité du déchet pneu, déterminée pour la gomme de pneu, est de 0,9%m. Ne disposant pas de broyeur pour du plastique, l'humidité du déchet Plastique n'a pas pu être déterminée. Cependant, étant donné la composition de ce déchet, on peut raisonnablement penser qu'elle se situe autour de celle du déchet pneus, soit $\approx 1\%$ m. L'humidité des boues de STEP est de 14%m.

La masse volumique en vrac du bois est de 150 kg/m³, ce qui est dans la gamme basse des masses volumiques de bois. Le bois étant sous forme de plaquettes, cela explique cette masse volumique faible. Le déchet bois a une masse volumique en vrac de 250 kg/m³, typique de bois. La masse volumique en vrac des morceaux de pneu est de 410kg/m³, due en partie à la présence de fils métalliques dans les pneus, rendant plus dense les morceaux. La masse volumique en vrac du déchet Plastique n'est que de 65 kg/m³, due en grande partie aux morceaux de plastiques qui augmentent l'espace vide dans le mélange. On retrouve aussi du polystyrène expansé, qui contribue aussi à cette faible masse volumique. Les boues de STEP montrent la plus haute masse volumique en vrac, atteignant 1000 kg/m³. Cette haute valeur peut s'expliquer par le fait que les Boues se présentent sous forme de poudre fine, qui diminue la porosité de l'ensemble. De plus, le traitement des eaux usées utilise du chlorure ferrique pour augmenter la décantation dans le clarificateur de la station. Ce fer se retrouve alors dans les boues, contribuant alors à l'augmentation de la masse volumique en vrac.

Les tailles des particules sont relativement proches pour le Bois, le déchet Bois, le déchet Pneus et le déchet Plastique. En revanche, les Boues de STEP se présentent sous la forme d'une

poudre similaire à de la terre. Cette poudre contient une partie qui se met en suspension dans l'air rien que par sa seule manipulation.

2.2.2. Analyses sous-traitées

Les analyses sous-traitées sont celles relatives à la détermination des teneurs en soufre (S), en halogènes (F, Cl, Br, I) selon la norme EN 15408 [50] et en métaux dits « à l'état de traces » selon la norme EN 15411 [51], ainsi que de la teneur en fer pour les boues. Les analyses ont été confiées à deux laboratoires :

- Le laboratoire « Analyses des eaux, sols et végétaux » du Cirad (Unité de Service 49)
- Le laboratoire SOCOR

Les échantillons envoyés sortant du cadre des échantillons habituellement traités par le laboratoire US 49, des séries d'analyses préliminaires ont été menées afin de valider les protocoles d'analyses pour des combustibles à base de bois et de plastiques. Pour ce faire, nous avons utilisé deux matériaux certifiés : un bois (ERM-CD100) et du LDPE (ERM-EC680k). Les résultats de ces analyses préliminaires ont montré une bonne fiabilité quant à l'analyse de bois, mais une mauvaise fiabilité pour l'analyse de plastique (cf annexe E page 250).

Les analyses concernant les éléments d'intérêt pour ce travail de thèse sont reportées Table 9. On peut retrouver en annexe D (page 247) les analyses complémentaires des combustibles. Ces analyses concernent les éléments non retenus pour cette étude. Il s'agit principalement de composés dont les teneurs sont sous les limites de quantification, ce qui ne nous a pas paru pertinent dans le cadre de cette étude. On retrouvera aussi en annexe D des analyses complémentaires des boues de STEP fournies par le LTC.

Table 9 : Analyses du chlore, soufre et de 8 métaux d'intérêt pour les combustibles initiaux

Normes	Combustible	Bois		Déchet bois		Déchet Pneu	Déchet Plastique	Boues STEP
	Elément - mg/kg-sec	US 49	SOCOR	US 49	SOCOR	Données Aliapur [33]	SOCOR	SOCOR
[50]	Cl	164 (LQ<393)	48	419	69	250	4 570	1 043
	S	150,3	185	415	60	13 000	11 450	7 095
[51]	Cd	0,9	< 0,4	1,4	< 1	< 5	2	< 2
	Cr	3	< 0,8	3,1	70	20	279	25
	Cu	4,2	2	33,9	107	200	1 292	214
	Hg	-	< 0,05	-	< 0,05	< 5	< 0,05	0.58
	Pb	1,7	1	67,7	121	15	139	12
	Ni	-	< 1,5	-	30	20	38	22
	Zn	n.d.	4	n.d.	308	14 000	n.d.	465
EN ISO 11885	Fe	n.d.	25.2	n.d.	2 600	115 000	n.d.	77 119*

LQ : Limite de Quantification

* : La teneur en fer ici correspond à une mesure ponctuelle, ce qui explique l'écart avec la valeur donnée plus haut qui est une valeur moyenne sur l'année.

Ces analyses montrent que chaque déchet satisfait les critères d'appartenance au statut de CSR sur les teneurs en chlore et mercure, ce qui veut donc dire que ces déchets bénéficient du statut de CSR.

La sélection des éléments chimiques étudiés dans le cadre de ce travail de thèse s'est faite sur 3 critères, à savoir :

- Les caractéristiques pré-requises pour avoir le statut de CSR

Ce critère s'applique aux teneurs en chlore (Cl) et mercure (Hg), qui doivent être inférieures à 1,5%_{m-sec} et 3 mg/kg-sec, respectivement. On notera que les analyses des autres éléments halogénés (F, Br, et I) montrent des teneurs inférieures à 20 mg/kg-sec (Table 48 en annexe page 247). C'est pourquoi nous n'avons pas pris en compte dans le reste de l'étude les éléments halogénés autres que le chlore.

- Les éléments faisant partie des polluants à analyser dans le cadre de l'ICPE 2971

Ce critère se base sur la liste de polluants considérés par la classe ICPE 2971 [28]. Parmi tous les polluants de cette liste, nous avons choisi le chlore, le soufre, le cadmium, le chrome, le

cuivre, le mercure, le plomb, le nickel et le zinc. Les teneurs de ces éléments présentent des taux de l'ordre de la dizaine à quelques milliers de mg/kg-sec suivant les combustibles. On notera que pour le mercure et le cadmium, les teneurs mesurées sont souvent inférieures aux limites de quantification mais ils sont représentatifs des « métaux lourds volatiles » et représentent donc un intérêt d'un point de vue environnemental et sanitaire.

- Les éléments qui présentent une forte teneur en entrée, et qui ont un intérêt économique

Ce critère s'applique aux métaux dont les teneurs sont importantes et dont les perspectives économiques sont favorables. Ainsi, nous avons retenu le cuivre, le zinc et le fer qui présentent des teneurs élevées dans le CSR Plastique, le CSR Pneu et le CSR Boues de STEP, respectivement. En prenant en compte les teneurs en cendres de chaque déchet, on peut recalculer les teneurs en Cu, Zn et Fe sur la base des cendres, afin d'exprimer au mieux les teneurs de ces métaux sur la base des autres inorganiques (Table 10). Il est à noter qu'un pneu contient environ 11,5%_m de fer sous forme de fils, créant la structure du pneu.

Table 10 : Teneurs en Cu, Zn et Fe des CSR - Sur base « brute » et sur base « cendres »

	CSR Bois	CSR Pneus (Données Aliapur)	CSR Plastiques	CSR Boues STEP
Cendres	2,10%	15%	32,50%	30%
Cu brut - mg/kg	107	200	1 292	214
Zn brut - mg/kg	308	14 000	-	465
Fe brut - mg/kg	2 600	115 000	-	77 119
Cu sur cendres - %_m	0,510	0,133	0,398	0,071
Zn sur cendres - %_m	-	9,3	-	0,155
Fe sur cendres - %_m	-	77	-	25,7

Actuellement, le minerai de cuivre extrait contient entre 0,5 et 0,8%_m de Cu [9], le minerai de zinc extrait contient 2 à 6%_m de zinc pour les mines les moins riches (10 à 15%_m de zinc pour les gisements riches) [52], et le minerai de fer extrait en 2010 contenait de 30%_m (USA et Ukraine) à 65%_m (Canada et Australie) de fer, avec une teneur mondiale moyenne d'environ 57%_m [53]. Il est à noter que parmi les étapes de production d'un métal pur, l'étape la plus impactée par une faible teneur en minerai est l'étape d'extraction et de préparation du minerai [9]. Etant donné que les cendres récupérées après gazéification/combustion n'ont pas besoin d'être excavées du sol, et qu'elles présentent une granulométrie relativement fine, il devient alors intéressant de s'intéresser aux teneurs en cuivre du CSR Bois et CSR Plastiques, à la teneur en zinc du CSR Pneu, et à la teneur en fer du CSR Pneu et du CSR boues de STEP.

Table 11 : Eléments suivis dans ce travail de thèse : critères de sélection

Elément	Pré-requis statut CSR	Critères Environnementaux - ICPE 2971	Critères Economiques
Cl	X	X	
S		X	
Cd		X	
Cr		X	
Cu		X	X
Hg	X	X	
Pb		X	
Ni		X	
Zn		X	X
Fe			X

Nous avons montré que les déchets choisis pour cette étude entrent dans le cadre du statut CSR. Nous pouvons donc appeler ces combustibles « CSR » plutôt que « déchet » (même si les CSR conservent le statut de déchet).

Synthèse

La création du statut de CSR est un outil qui tend à favoriser le développement de la valorisation énergétique des déchets. Ce statut donne une valeur positive aux déchets sous forme de CSR étant donné que le but est de produire de l'énergie, tout en rappelant que cette étape de production d'énergie doit succéder et non se substituer aux différentes étapes de la « Hiérarchie des déchets ».

Les CSR regroupent un large panel de matières, qui ont chacune des propriétés particulières qui favorisent ou non la conversion énergétique. La caractérisation physico-chimique des CSR n'est pas compliquée en soi, mais l'identification de paramètres importants n'est pas encore bien établie. Pour l'instant, la législation française retient trois paramètres (le PCI, le taux de chlore et le taux de mercure). Des travaux sont actuellement en cours pour prendre en compte plus de paramètres, que ce soit d'un point de vue environnemental (soufre ou azote) ou encore d'un point de vue technique (masse volumique et granulométrie). Mais aucune classification universelle pour les CSR n'est encore proposée.

En considérant les conditions actuelles en ce qui concerne la collecte et le tri des déchets, on peut identifier clairement 4 types de déchets dont les filières sont bien établies, et dont les ressources sont réparties uniformément sur le territoire français, et dont les quantités sont intéressantes du point de vue de la production énergétique. Ces déchets sont le déchet bois, les pneus usagés, les plastiques issus du tri sélectif et les boues de STEP. Les analyses physico-chimiques montrent qu'ils peuvent bien être considérés comme des CSR selon la législation française.

Les analyses ont aussi mis en évidence la présence de polluants dans des proportions bien plus importantes que pour du bois brut. Ainsi les teneurs en soufre, azote et métaux lourds montrent qu'un intérêt particulier est à porter concernant le devenir de ces polluants. Bien sûr, si en entrée d'un procédé on augmente les quantités d'un élément (polluant ou non) il est alors évident qu'il se retrouvera aussi en plus grande quantité en sortie de procédé. Le réel enjeu revient donc à déterminer la distribution de cet élément en sortie, ainsi qu'identifier les formes sous lesquelles il existe.

« There ain't no way but the hard way get used to it
I said there ain't no way but the hard way
So get used to it »
No way but the hard way - Airbourne

Chapitre 3 - Performances de gazéification comparées

Chapitre 3 : Performances de gazéification comparées

Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude de la gazéification à l'air de CSR avec la technologie de réacteur à lit fixe co-courant. Nous présentons premièrement le principe de la gazéification à l'air avec des combustibles solides traditionnels. Dans un second temps, nous présentons une étude bibliographique de l'état de l'art de la gazéification à l'air de CSR en lit fixe co-courant.

Sur cette base bibliographique, nous présentons les résultats de nos travaux qui se sont déroulés sur deux réacteurs à l'échelle industrielle et pilote. Compte tenu des différences notables entre les différents CSR et le bois, nous nous sommes intéressés à la faisabilité de la gazéification des CSR et les aspects techniques liés à l'utilisation de CSR, notamment les problèmes rencontrés dans la conduite du procédé.

Les mécanismes chimiques de gazéification trouvés dans la littérature concernent essentiellement des combustibles à base de composés ligno-cellulosiques (bois ou charbon). Les compositions des CSR seront nettement plus diversifiées : dans la nature chimique des composés majoritaires, une teneur en carbone plus élevée pour le CSR-Pneu, une plus forte charge d'inertes pour le CSR Plastiques et le CSR Boues,... La gazéification de ces CSR mettra en jeu d'autres mécanismes, qui pourront impacter la composition du syngaz par exemple, ou nécessiter d'adapter les conditions de conduite du procédé.

Premièrement, une analyse physico-chimique détaillée des effluents de gazéification est présentée en commençant par l'objectif premier de la gazéification, le syngaz. On y détaille notamment sa composition pour chaque CSR. En second lieu, nous présentons les analyses physico-chimiques des effluents liquides, composés de goudrons et d'eau. Dans ce chapitre nous nous intéressons principalement aux contraintes techniques liées à ces effluents liquides, les aspects environnementaux feront l'objet du chapitre 4. Les analyses physico-chimiques des effluents portent enfin sur les solides résiduels de la gazéification que sont les particules fines (cendres volantes) et les charbons.

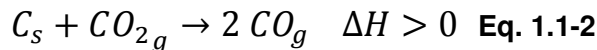
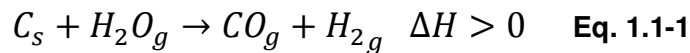
Finalement, un bilan énergétique et matière de la gazéification de chaque combustible est réalisé permettant d'évaluer les performances de conversion ainsi que d'estimer les pertes induites pour l'utilisation de chaque combustible.

1. La gazéification à l'air à partir de bois ou de charbon

La gazéification est un procédé connu depuis plus de 200 ans [54], mais a connu un essor important autour des années 30 [55]–[57], en particulier durant la Seconde Guerre Mondiale en tant que procédé permettant de faire face à la pénurie de carburant liquide d'origine fossile [56]–[58]. Historiquement, le combustible utilisé en gazéification était du charbon fossile, rejoint ensuite par le bois et le charbon de bois. Nous présentons dans cette section le principe de fonctionnement de la gazéification à l'air en lit fixe co-courant, puis les performances de ces réacteurs en termes de qualité de syngaz produit et de conversion énergétique en utilisant des combustibles solides conventionnels. Ce dernier point servira de base pour la comparaison des performances obtenues avec l'utilisation de CSR.

1.1. Principe de la gazéification en lit fixe co-courant

La gazéification est un procédé de conversion thermochimique qui consiste à produire un gaz combustible. Typiquement, il s'agit de convertir du charbon en gaz contenant du CO et du H₂, via les deux réactions suivantes :



Ces deux réactions sont endothermiques, elles nécessitent donc un apport d'énergie pour pouvoir être favorisées. Pour ce faire on procède à une combustion partielle du combustible avec de l'air, ce qui permet de produire *in situ* de la chaleur, ainsi que les deux réactifs H₂O et CO₂. Traditionnellement, la source de carbone était du charbon (fossile ou de bois). On peut cependant utiliser du bois, et procéder à sa carbonisation *in situ*, afin de produire du charbon. Cela nécessite donc un dimensionnement particulier du réacteur, afin que les étapes de séchage et de pyrolyse puissent avoir le temps suffisant pour permettre l'obtention d'un charbon de bonne qualité, c'est-à-dire avec une très faible teneur en matières volatiles. Le bois libère une grande quantité de matières volatiles lors de sa pyrolyse (environ 80% de la masse), qui réagit avec l'oxygène de l'air pour entretenir la combustion partielle. Cependant, ces matières volatiles conduisent à la formation de goudrons et d'eau, qui se retrouvent dans le syngaz en sortie de réacteur.

La gazéification étant un procédé thermochimique se faisant en défaut d'oxygène (par rapport à la combustion), la quantité d'oxygène introduite est souvent exprimée en ratio équivalent (*Equivalence Ratio* - *ER* en anglais) de telle sorte que pour un ER = 1 cela correspond à une combustion stœchiométrique. On peut définir ce paramètre adimensionnel comme :

$$ER = \frac{\dot{n}_{oxygène}^{air}}{\dot{n}_{oxygène}^{stoéchiométrie}} \quad \text{Eq. 1.1-3}$$

Avec $\dot{n}_{oxygène}^{air}$: le débit molaire entrant d'oxygène (O) apporté par l'air, et $\dot{n}_{oxygène}^{stoéchiométrie}$: le débit théorique d'oxygène (O) pour une combustion complète, ou débit stœchiométrique.

L'objectif de la gazéification étant de convertir un combustible solide en combustible gazeux, le but premier est donc d'obtenir un gaz possédant un maximum d'énergie chimique et un minimum d'énergie sensible. Le maximum d'énergie chimique est atteint pour une valeur de ER proche de 0,25, comme montré sur la Figure 16. Cette valeur correspond aussi au maximum de la teneur en CO dans le syngaz. En pratique on considère que la gazéification couvre la gamme de ER allant de 0,2 à 0,4 [57].

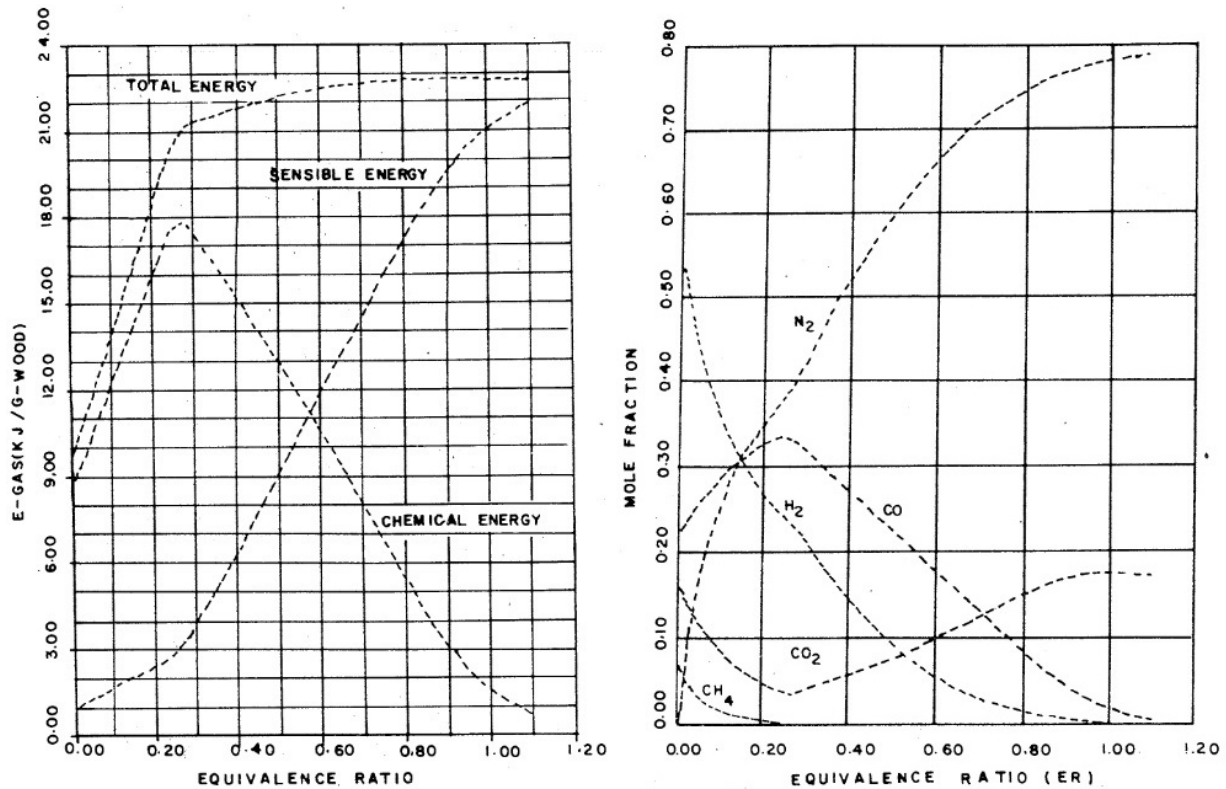


Figure 16 : Energie chimique et sensible dans le syngaz (gauche) et composition calculée du syngaz (droite) en fonction du ER (à partir de bois) [57]

Le schéma de principe d'un réacteur de gazéification lit fixe co-courant est présenté en Figure 17. Le terme « co-courant » signifie que le combustible et l'air circulent en parallèle dans le réacteur. Le combustible est introduit par le haut et constitue un lit dans le réacteur. De l'air est introduit à mi-hauteur du réacteur afin d'entretenir une combustion. Cette combustion libère de la chaleur et principalement du CO₂ et de l'eau (H₂O). Une partie de cette chaleur se diffuse vers le haut du réacteur, en absence d'oxygène, ce qui contribue à sécher et pyrolyser le combustible, formant du charbon (constituant le lit) et des gaz de pyrolyse. Les gaz de pyrolyse se dirigent vers la zone de combustion, réagissant alors avec l'air. L'autre partie de la chaleur permet d'entretenir les réactions de gazéification du charbon (endothermiques), utilisant alors le CO₂ et l'eau précédemment créés, pour former CO et H₂ principalement.

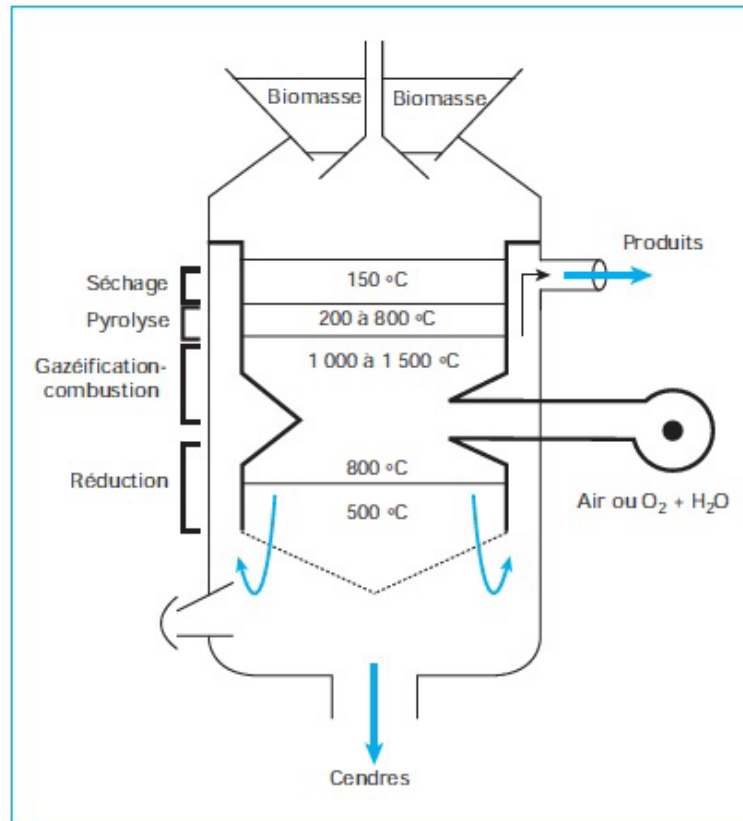


Figure 17: Schéma de principe d'un réacteur de gazéification lit fixe co-courant [59]

L'utilisation de ce type de réacteur implique alors que le combustible utilisé permette la création d'un lit de charbon conservant une porosité intergranulaire. Ainsi, un combustible composé à 100% de plastique n'est pas envisageable dans ce type de réacteur : la fusion du plastique aboutit au colmatage et à la prise en masse. De plus, les contraintes sur la qualité du combustible sont relativement hautes. Nous avons reporté dans la Table 12 les contraintes principales.

Table 12 : Contraintes sur le combustibles en lit fixe co-courant [25]

Propriété du combustible	
Taille particule - mm	20 - 100
Morphologie particules	uniforme
Humidité - %m	< 20
Cendres - %m-sec	< 5
Fusion des cendres - °C	> 1250

La taille des particules doit être comprise entre 20 et 100mm, et avec des particules les plus homogènes possibles sous forme de plaquettes. Les particules allongées peuvent conduire à

des perturbations d'écoulement dans le réacteur. De plus, une granulométrie resserrée permet d'assurer une conversion homogène des particules.

L'humidité des particules doit être inférieure à 20%, avec un optimum autour de 15% pour la production de H₂. Une humidité plus faible entraîne des teneurs plus faibles en H₂ et plus hautes en CO, ainsi que des températures plus élevées au niveau de la zone de combustion [56]. Pour un fonctionnement donné, une humidité plus importante entraîne une baisse de température dans le réacteur en raison du besoin plus important en énergie pour sécher les particules. Cela occasionne une baisse de conversion énergétique du combustible solide en syngaz ainsi que l'augmentation des teneurs en goudrons dans le syngaz.

La teneur en cendres des particules doit être inférieure à 5% avec de plus un point de fusion relativement haut, à 1250°C. Un combustible avec une teneur en cendres plus importante (>6% [56]) peut mener à la formation de mâchefers qui s'accumulent alors sur les parois, sur les arrivées d'air ou au niveau des charbons. Ceci conduit à une diminution de l'espace libre pour les gaz ce qui augmente leur vitesse et diminue leur temps de séjour, réduisant alors les rendements de conversion.

Parmi les réacteurs à lit fixe co-courant, l'un des plus efficaces est le design dit « Imbert » [60]. Le principe du réacteur type Imbert repose sur la présence de deux « gorges » ou rétrécissements (Figure 18) dans le réacteur, suivi d'un élargissement en partie basse pour augmenter le temps de résidence du syngaz et donc augmenter la conversion du charbon. Les ratios de dimensionnement sont les suivants [60] :

$$\frac{\text{diamètre } 1^{\text{ère}} \text{ gorge}}{\text{diamètre réacteur}} = 0,6 ; \frac{\text{diamètre } 2^{\text{nde}} \text{ gorge}}{\text{diamètre réacteur}} = 0,3 \quad \text{Eq. 1.1-4}$$

Le dimensionnement de ce type de réacteur se base quasi- exclusivement à partir du diamètre de 2^{nde} gorge, juste sous l'arrivée d'air [60].

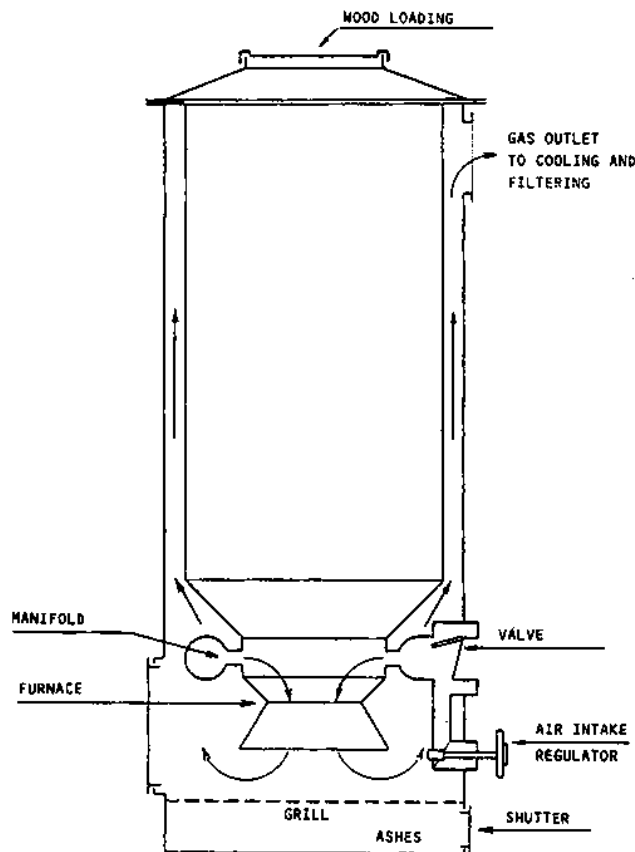


Figure 18 : Schéma en coupe d'un réacteur lit fixe co-courant type Imbert [57]

1.2. Gaz de synthèse et performances de la gazéification

L'objectif principal de la gazéification est donc la production de gaz combustible, aussi appelé gaz de synthèse ou syngaz, riche en H_2 et CO . On retrouve également dans le syngaz du CO_2 et de l'eau, qui n'ont pas eu le temps de réagir complètement sur le charbon. Comme de l'air est utilisé comme comburant, le syngaz contient une forte proportion de N_2 . D'autres réactions ont lieu lors de la conversion thermochimique, qui mène à la formation notamment de CH_4 en petite quantité. Les concentrations typiques du syngaz obtenues en lit fixe co-courant sont reportés Table 13, à partir de bois ou de charbon de bois.

Table 13: Concentrations nominales pour du syngaz produit par gazéification à l'air avec un réacteur lit fixe co-courant [56]

Combustible	Bois	Charbon de bois
N ₂ - %v	50 - 54	55 - 65
CO - %v	17 - 22	28 - 32
CO ₂ - %v	9 - 15	1 - 3
H ₂ - %v	12 - 20	4 - 10
CH ₄ - %v	2 - 3	0 - 2
PCI - MJ/Nm ³	5 - 5,9	4,5 - 5,6

Il est à noter que les concentrations en gaz sont exprimées sur base sèche. En pratique le gaz est généralement refroidi avant son utilisation dans le but d'éliminer l'eau et les polluants présents.

La principale différence entre l'utilisation de bois ou de charbon de bois est la proportion de H₂ dans le syngaz. En effet suite à la carbonisation, la proportion d'hydrogène dans le charbon de bois a diminué par rapport au bois brut, il y a donc moins d'hydrogène dans les intrants de la gazéification, menant à une plus faible formation de H₂O au niveau de la zone de combustion, réduisant d'autant la réaction de l'eau sur le charbon qui forme H₂ et CO ($C_s + H_2O_g \rightarrow CO_g + H_2_g$ $\Delta H > 0$ Eq. 1.1-1).

Les performances de gazéification sont basées sur le rendement de conversion énergétique sur la base des gaz froids, c'est-à-dire qu'il s'agit de comparer l'énergie chimique présente dans le syngaz à température ambiante avec l'énergie totale qui a été introduite dans le réacteur (généralement l'énergie chimique présente dans le combustible). Pour les réacteurs du type lit fixe co-courant, on peut atteindre des rendements de conversion bois-gaz froid (CGE ou *Cold Gas Efficiency*) de l'ordre de 65 à 75% [25], [56], ce qui correspond à un rendement en gaz de l'ordre de 2 à 3 Nm³ de syngaz / kg de bois [25], [56]. Les réacteurs de gazéification ont une plage de fonctionnement représentée par le « turndown ratio », qui définit le ratio entre la puissance nominale de fonctionnement du réacteur et la puissance minimum pour laquelle le réacteur fonctionne correctement (sans trop de production de goudrons). Typiquement, pour les réacteurs à lit fixe co-courant, ce ratio est de l'ordre de 2,5 à 3 [25], [56].

1.3. Contraintes liées à l'utilisation de syngaz

Le syngaz sortant du réacteur est à une température de l'ordre de 700-1200°C [25], mais en pratique des températures de 300-400°C peuvent être atteintes avec un dimensionnement du réacteur faisant remonter le syngaz dans une double enveloppe le long du réacteur, transférant la chaleur du syngaz vers le combustible en partie haute, et/ou en intégrant une enveloppe d'eau de refroidissement autour du cœur du réacteur. Un refroidissement du syngaz peut être

intéressant pour récupérer la chaleur et ainsi augmenter les rendements globaux de l'unité. De plus cela permet de travailler avec un gaz combustible froid, ce qui offre une sécurité plus importante.

Le syngaz contient des impuretés qui doivent être éliminées en vue d'une utilisation en moteur ou turbine. Pour brûler le syngaz, un mélange avec de l'air est requis dans un ratio volumique air-syngaz proche de 1:1. Parmi ces impuretés, on retrouve des particules fines solides, ainsi que des goudrons et de l'eau. Le terme « goudrons » regroupe une large gamme de composés organiques qui condensent à des températures comprises entre la température de sortie du syngaz et la température d'utilisation du syngaz. Lors du mélange air-syngaz, il faut éviter une baisse de température du point de vue du syngaz, qui pourrait entraîner la condensation de goudrons et d'eau. Cette condensation peut se produire dans des conduites de l'installation comme dans les conduits d'admission du moteur et en particulier sur les pièces mobiles de l'admission (soupapes). Les goudrons étant des composés visqueux, cela peut alors conduire aux blocages des pièces mobiles, et donc à l'arrêt forcé de l'unité pour maintenance.

Nous présentons dans ce chapitre l'impact des goudrons et de l'eau sur le conditionnement du syngaz pour son utilisation. Nous présentons dans le chapitre 4 la composition détaillée des goudrons du point de vue de leur caractère polluant.

2. Etat de l'art de la gazéification de CSR

Dans cette partie nous allons présenter les travaux scientifiques qui se sont intéressés à la gazéification à l'air de CSR ou de déchets assimilés à des CSR. Nous allons nous intéresser principalement aux publications concernant les réacteurs à lit fixe co-courant, mais dans certains cas pour pouvoir avoir des informations complémentaires, nous allons aussi présenter des travaux utilisant d'autres types de réacteur. Une première partie de ce chapitre portera sur la qualité du syngaz obtenu et les performances de la gazéification, puis une seconde partie sera consacrée aux polluants produits lors de la gazéification de CSR.

Parmi les études de gazéification à l'air de CSR, quelques-unes ont été faites en utilisant un réacteur à lit fixe co-courant. Les caractéristiques des combustibles utilisés par chaque travail sont reportées Table 14. Les CSR étudiés sont du HDPE, des rejets de pulpeur⁷ de papeteries, de la boue de désencrage de papeterie, du CSR Bois et des boues de STEP séchées.

⁷ Un pulpeur est une machine utilisée dans le recyclage du papier, constituée d'une cuve cylindrique dans laquelle un rotor, qui effectue la désintégration de la pâte, permet l'obtention de fibres individuelles, indépendantes les unes des autres, et remises en suspension dans l'eau

Table 14: Etat de l'art de la gazéification en lit fixe co-courant de CSR: Description des combustibles

Source	Combustible	Débit	Taille Particule	Agent oxydant	Analyse élémentaire - %m-sec					PCI (ou PCS si indiqué) combustible - MJ/kg	Analyse immédiate			
					C	H	N	S	Cl		Volatile - %m-sec	Carbone fixe - %m-sec	Cendres - %m-sec	Humidité - %m
[61]	Biomasse	29,6-40,6 kg/h	40x40x50 mm ³	Air (40-50-60 Nm ³ /h)	35,12	7,57	-	0,03	-	17,81	60,76	9,92	0,32	29
	HDPE		5x5x2 mm ³		85,71	14,29	-	-	-	44	100	-	-	-
[62]	Plaquettes de bois	10kg/h	définage < 2mm	Air (moy 7m ³ /h)	45,6	5,8	0,3	<0,1	<0,1	PCS = 15,4	86,6	9,4	0,3	3,7
	Boues de désencrage		pellet diam 6mm * 15mm longueur		21,1	2,3	0,3	<0,1	<0,1	PCS = 6,4	46,3	1,1	51,6	1
	Rejet de Pulper 1		pellet diam 6mm *		60,9	3,4	0,4	0,4	2	PCS = 18,3	83,4	7,2	9,4	<0,2
	Rejet de Pulper 2		15-20mm longueur		53,3	7,5	0,5	<0,1	0,3	PCS = 22,9	73,5	10,1	8,8	7,6
[63]	CSR Bois	150-250 kg/h	n.d.	Air	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	70,57	19,13	0,33	-
[64]	Plaquettes de bois	n.d.	35 x 10 x 2,5 mm ³	Air (25,2 m ³ /h)	43,75	5,8	1,5	0,75	-	PCS : 17,6	68,5	16,9	6,25	8,4
	Boues de STEP		-		35	4,8	5,2	1,7	-	PCS : 14,7	50,8	15,1	26,3	7,6

Les analyses des syngaz obtenus pour chaque type de mélange, ainsi que les PCI des gaz et les rendements de conversion énergétique sont reportés Table 15.

García-Bacaicoa et al. [61] ont étudié la gazéification et la co-gazéification de bois et de polyéthylène dans un gazéificateur à lit fixe à co-courant en utilisant de l'air comme agent oxydant. Ils ont étudié l'influence de l'ajout de polyéthylène (PE) dans un mélange avec du bois, avec 3 débits d'air. Les caractéristiques des combustibles et des essais sont présentés dans la Table 14, et les résultats sont présentés en détail dans la Table 15. Ils montrent que l'ajout de PE conduit à une augmentation sensible du CGE. L'augmentation du débit d'air permet d'apporter plus d'oxygène ce qui augmente les températures et favorise les réactions de gazéification. L'augmentation du CGE résulta de deux contributions : d'une part à l'ajout de PE permet de doubler le PCI du syngaz notamment par une augmentation de CH_4 et de C_xH_y , d'autre part l'augmentation du débit d'air permet d'augmenter la production de syngaz de 15 à 37%. On notera que les concentrations en H_2 et CO du syngaz obtenus à partir de bois sont relativement faibles par rapport aux concentrations normalement attendues (pour un bois à 29% m d'humidité, les concentrations reportées sont de 22%v pour le H_2 et de 16%v pour le CO [56]). Les concentrations du syngaz obtenues avec les mélanges contenant du PE étant de l'ordre de celles attendues normalement, l'influence du PE sur les compositions du syngaz n'est peut-être pas si évidente.

Ouadi et al. [62] ont étudié la co-gazéification à l'air de bois mélangé à des déchets de l'industrie papetière (rejet de pulpeur et boues de désencrage) dans un réacteur lit fixe co-courant. Ils ont travaillé avec 8 combustibles à un débit fixe d'air entrant. Les caractéristiques des combustibles et des essais sont présentés dans la Table 14, et les résultats sont présentés en détail dans la Table 15. Pour la première série de combustible (contenant bois/rejet 1/boues de désencrage), on note une différence significative seulement quand la proportion en bois descend à 50% m. La composition du syngaz montre des teneurs plus faibles en H_2 et CO et plus fortes en CO_2 , et le rendement en syngaz chute à $1,9 \text{ kg}_{\text{syngaz}}/\text{kg}_{\text{combustible}}$. Pour la deuxième série de combustibles (contenant bois/rejet 2), la composition du gaz de synthèse évolue mais sans lien apparent entre l'augmentation de la part de rejet et les concentrations en gaz. Avec le mélange contenant 50% m de Bois, la concentration en CO montrent jusqu'à 35%v, conduisant à un PCI du syngaz très haut de $8 \text{ MJ}/\text{Nm}^3$ (pour rappel compris entre 5 et $5,9 \text{ MJ}/\text{Nm}^3$ avec du bois [56]). L'ajout de déchets d'industrie papetière semble être plutôt intéressant, tout en notant que ces déchets ont été conditionnés sous forme de granulés, facilitant l'écoulement dans ce type de réacteur.

Le et al. [63] ont étudié la gazéification à l'air des CSR Bois dans un réacteur à lit fixe co-courant. Les caractéristiques des combustibles et des essais sont présentés dans la Table 14, et les résultats sont présentés en détail dans la Table 15. La composition du syngaz est dans la gamme basse des concentrations obtenues avec du bois [56]. Le peu d'informations de ces travaux ne nous permet pas de décrire davantage les tests.

Ong et al. [64] ont étudié la co-gazéification à l'air de mélanges de bois et de boues de STEP. Les boues de STEP ont été séchées avant utilisation. Les caractéristiques des combustibles et des essais sont présentés dans la Table 14, et les résultats sont présentés en détail dans la Table 15. Le débit d'air utilisé pour la gazéification des mélanges est de $25,2 \text{ m}^3/\text{h}$, ce qui mène à une température de la zone d'oxydation de l'ordre de 1000°C . La qualité du syngaz semble peu impactée par l'augmentation de la part en boues dans le mélange, jusqu'à 20%. Cependant, le mélange à 30% de Boues de STEP conduit à une modification notable de la qualité du gaz de synthèse, avec une baisse notable de H_2 et de CO , conduisant à une diminution du PCI du

syngaz de l'ordre de 20%. De plus, ce mélange conduit à la formation d'un bouchon de combustible, ressemblant à un mâchefer. L'ajout de boues de STEP semble donc imperceptible du point de vue des performances de gazéification tant que la proportion de boues ne dépasse pas 20%.

Table 15: Etat de l'art de la gazéification en lit fixe co-courant de CSR: Qualité du syngaz et performances de gazéification

Source	CSR	Température °C	Composition du syngaz - %v							Rendement spécifique en gaz - Nm³/kg	PCI syngaz - MJ/Nm3	Rendement gaz froid - %
			H₂	CO	CH₄	CO₂	CₓHᵧ	N₂				
[61]	100% (43m3/h)	Bois	1076	11,2	10,1	0,8	17,3	0,7	59,3	1,7	3,2	44,5
	100% (50m3/h)	Bois	1244	15,1	10,2	0,9	14,7	0,9	57,4	1,7	3,7	48,5
	100% (60m3/h)	Bois	1460	14,8	9,4	1,2	17,2	1,1	56	1,8	3,8	52,1
	90,4% Bois - 9,6 % PE (38,7m3/h)		1304	13,9	19,2	2	12	0,8	50,9	2,0	5,6	66,3
	90,2% Bois - 9,8 % PE (51,9m3/h)		1532	13,7	20,1	2,5	10,6	1,2	50,5	2,3	6,1	81,9
	90,5% Bois - 9,5 % PE (59,3m3/h)		1617	15,1	20,2	2,4	10,8	0,9	49,2	2,5	6,1	90,2
	84,8 % Bois - 15,2 % PE (40m3/h)		1256	14,4	19,6	3,1	9,6	1,7	50,4	1,9	6,7	65,9
	82,6% Bois - 17,4 % PE (52,5m3/h)		1092	14,6	22,5	3	7,3	1,6	50,8	2,6	6,9	93,6
[62]	80% Bois - 20% Rejet 1			16,16	24,43	2,42	11,94	n,d,	45,04	2,5 kg/kg	6,3	n.d.
	80% Bois - 10% Rejet 1 - 10% Boues désencrage	n.d.		14,41	24,35	2,16	11,8	n,d,	47,27	3,2 kg/kg	6	n.d.

	65% Bois - 15% Rejet 1 - 20% Boues désencrage		15	24,73	0,94	11,87	n,d,	47,46	3,3 kg/kg	4,2	n.d.
	50% Bois - 10% Rejet 1 - 40% Boues désencrage		11,5	21,79	1,59	15,43	n,d,	49,67	1,9 kg/kg	5	n.d.
	80% Bois - 20% Rejet 2		11	19,09	2,31	16,11	n,d,	51,49	2,5 kg/kg	4,9	n.d.
	50% Bois - 50% Rejet 2		17,74	35,02	2,17	6,99	n,d,	38,08	2,7 kg/kg	8	n.d.
	30% Bois - 70% Rejet 2		16,64	24,53	1,51	6,88	n,d,	50,44	4,0 kg/kg	6	n.d.
	20% Bois - 80% Rejet 2		16,24	23,34	5,21	12,71	n,d,	42,49	2,4 kg/kg	7,3	n.d.
[63]	CSR Bois	800	11,9	16	1,9	15,8	n,d,	54,1	n.d.	n.d.	n.d.
	Bois		17,3	17,1	1,7	11,9	n,d,	n,d,	n.d.	4,7	n.d.
	Bois - 10%Boues STEP		17,1	15,9	2	12,2	n,d,	n,d,	n.d.	4,6	n.d.
[64]	Bois - 20%Boues STEP	1000	16,8	15,6	2,1	12,7	n,d,	n,d,	n.d.	4,5	n.d.
	Bois - 33%Boues STEP		13,4	12	1,8	12,5	n,d,	n,d,	n.d.	3,6	n.d.

Les études portant sur la gazéification à l'air en lit fixe co-courant de CSR sont peu nombreuses. De ce fait, nous n'avons pas connaissance d'étude qui se soit intéressée à l'utilisation de CSR pneu, pur ou en mélange avec ce type de réacteur. Pourtant, le pneu peut produire un charbon en pyrolyse, pouvant représenter de l'ordre de 30%_m du pneu brut (cf teneur en carbone fixe de la gomme de pneu chapitre 2 Table 7). Il apparaît donc comme un bon candidat pour être utilisé en gazéification en lit fixe continu.

L'utilisation de CSR plastique se fait très souvent en lit fluidisé. Elle découle du fait que les CSR plastiques ne font pas ou peu de charbon pendant la pyrolyse, ce qui est un critère essentiel pour les lits fixes. Il est cependant envisageable d'utiliser des mélanges CSR plastiques/biomasse, à l'image de Garcia-Bacaicoa et al. [61] ou Ong et al.[64] qui ont utilisé des mélanges avec du bois servant de structurant.

En résumé, il semble possible de gazéifier des CSR en lit fixe co-courant. Plus précisément, les CSR présentant une structure ligno-cellulosique comme le CSR Bois ou les déchets issus du papier semblent pouvoir être gazéifiés directement. Cependant, la gazéification de CSR de plastique ou de Boues de STEP est contrainte de se faire en mélangeant ces CSR à du combustible permettant d'assurer la structuration du lit. En pratique, plutôt que de mélanger ces CSR à du bois brut qui n'est pas considéré comme un déchet, il est plus intéressant de mélanger ces CSR à du CSR Bois. Le CSR Bois est une ressource de très bonne qualité car il provient d'un tri bien établi, de plus les quantités disponibles permettent de le considérer comme une ressource majoritaire.

En se basant sur l'étude bibliographique de la gazéification de CSR, nous allons utiliser des mélanges contenant 20%_m de CSR non ligneux mélangés à du CSR Bois. L'objectif est de travailler avec un taux suffisamment important pour :

- être réellement significatif de l'utilisation de CSR autres que du CSR Bois
- avoir un impact significatif sur les compositions de syngaz, les performances énergétiques, la formation de polluants spécifiques ou dans des proportions différentes.

De ce fait, cinq combustibles seront étudiés :

- le Bois, comme combustible de référence tant du point de vue du procédé de gazéification que du point de vue des polluants formés.
- Le CSR Bois
- Un mélange 80%_m CSR Bois et 20%_m CSR Pneus, appelé par la suite Mélange A
- Un mélange 80%_m CSR Bois et 20%_m CSR Plastiques, appelé par la suite Mélange B
- Un mélange 80%_m CSR Bois et 20%_m CSR Boues de STEP, appelé par la suite Mélange C

On peut donc recalculer les teneurs de chaque élément pour les mélanges en se basant sur les valeurs de chaque combustible seul (cf chapitre 2 Table 7 page 63), ce qui conduit aux analyses chimiques des cinq combustibles étudiés présentées dans la Table 16 :

Table 16 : Analyses immédiates et élémentaires des combustibles étudiés

Paramètre	Bois	CSR Bois	Mélange A	Mélange B	Mélange C
Humidité - %m	10,2	9,7	7,9	7,9	10,5
Matières volatiles - %m	81,7	68,5	n.d.	n.d.	72,6
Cendres - %m	1,3	2,1	5,6	8,2	7,8
Carbone Fixe - %m (par différence)	17,0	29,4	n.d.	n.d.	19,6
PCI - MJ/kg-sec	18,7	18,9	21,2	17,9	18,2
C - %msec	47,93	50,13	53,90	48,24	47,58
H - %msec	5,78	5,75	5,83	5,60	5,59
N - %msec	0,12	2,48	2,08	2,39	3,27

On constate alors que les combustibles présentent des propriétés similaires, excepté pour l'azote, qui montre des teneurs bien plus hautes dans les CSR que dans le Bois (multipliées par un facteur 17 à 27 suivant le CSR).

Les teneurs recalculées pour les éléments autres que C-H-N pour chaque combustible sont reportées dans la Table 17:

Table 17: Teneurs en Cl, S et 8 métaux d'intérêt pour chaque combustible étudié

Elément	Bois	CSR Bois	Mélange A	Mélange B	Mélange C
Cl - mg/kg-sec	48	419	335	1 249	544
S - mg/kg-sec	185	505	3 004	2 694	1 823
Cd - mg/kg-sec	0,4	1	1,8	1,2	1,2
Cr - mg/kg-sec	0,8	70	60	112	61
Cu - mg/kg-sec	2	107	126	344	128
Hg - mg/kg-sec	< 0,05	< 0,05	1,04	< 0,05	0,156
Pb - mg/kg-sec	1	121	99,8	125	99
Ni - mg/kg-sec	1,5	30	28	32	28
Zn - mg/kg-sec	4	308	3 046	n.d.	339
Fe - mg/kg-sec	25	2 600	24 080	n.d.	17 504

Le Bois présente les teneurs les plus faibles en chlore, en soufre et en métaux. Les CSR présentent des teneurs bien plus hautes. Le chlore est multiplié par un facteur 7 à 26, le soufre par un facteur 3 à 16, et les métaux montrent des teneurs multipliées par des facteurs allant de 20 à 1000.

3. Equipements et méthodes d'analyse expérimentales

Nous avons utilisé deux réacteurs, l'un à l'échelle pilote développé par l'unité de recherche BioWooEB, et l'autre à l'échelle industrielle situé sur le site de l'entreprise Ets Houée.

3.1. Enerxyl : Historique et unité de gazéification

L'entreprise Enerxyl a été créée par Mr Jean-Pierre Houée, président de la société Ets Houée producteur d'emballages bois (légumes et huîtres) à partir de peuplier. La production génère une partie non négligeable de déchets de bois propre. Afin de produire de l'énergie (électricité et chaleur) sur site à partir de ces déchets, Mr Jean-Pierre Houée a fait construire une unité de cogénération par gazogène sur son site de Landébia. En parallèle, le statut des CSR était en train d'être établi et l'idée d'utiliser des CSR au lieu de bois propre pour produire de l'énergie a mené au lancement de cette thèse Cifre en partenariat avec l'UR 114 BioWooEB du Cirad et l'UMR 6226 ISCR.



Figure 19 : Photographie d'ensemble de l'unité de cogénération par gazéification d'Enerxyl

3.1.1. Description de l'unité

L'unité est composée du réacteur de gazéification type Imbert à tirage inversé (Figure 18 page 25) qui permet de produire le syngaz, et d'un traitement du gaz comportant plusieurs étapes afin de le débarrasser des polluants et de le conditionner pour une injection moteur. La ligne de traitement du syngaz est constituée dans l'ordre de :

- 3 cuves où le gaz circule en flux ascendant et permet la décantation des particules. Simultanément, le gaz refroidit permettant la condensation de goudrons et d'eau. Ces cuves sont appelées « thermofiltres » sur la Figure 20.
- Une tour de lavage à l'eau à contre-courant, cette eau circulant en circuit fermé. A ce niveau, le syngaz atteint une température légèrement supérieure à la température ambiante de quelques degrés Celsius. La tour est appelée « nettoyeur » sur la Figure 20.
- Le gaz passe dans un ventilateur, qui assure la circulation des gaz, de l'aspiration de l'air à l'entrée de réacteur jusqu'à la torchère ou l'injection. Ce ventilateur permet d'éliminer les quelques gouttes d'eau présentes dans le syngaz par centrifugation. Le gaz est légèrement plus chaud en sortie de ventilateur, d'une dizaine de degrés environ. Ce ventilateur est appelé « purificateur » sur la Figure 20.
- Enfin un groupe froid refroidit le syngaz autour de 5°C entraînant la condensation des goudrons les plus légers ainsi que le surplus d'eau. Ce groupe froid est appelé « ajustement de température » sur la Figure 20. Il réduit aussi les risques de condensation lors du mélange avec l'air pour l'injection moteur.

Une fois le gaz lavé, il est alors soit dirigé vers une torchère pour être brûlé, soit dirigé vers un groupe électrogène composé d'un moteur à combustion interne adapté pour la combustion de syngaz. La rampe d'arrivée du syngaz au niveau du moteur possède un filtre à cartouche. Au niveau du moteur, le mélange air-syngaz est réalisé grâce à un venturi placé juste avant l'admission du mélange dans le moteur.

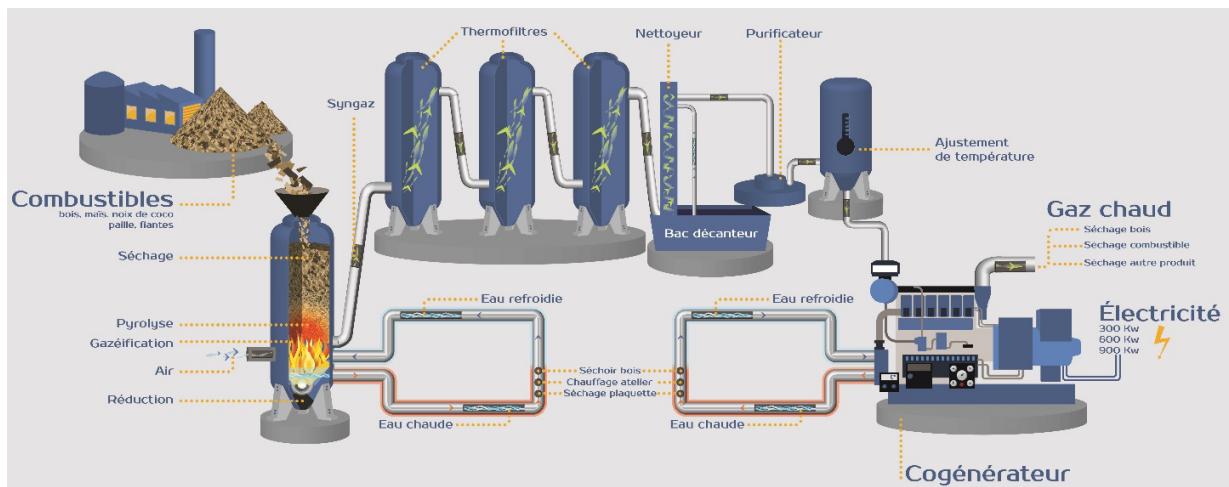


Figure 20 : Schéma de l'unité de cogénération par gazéification de l'entreprise Enerxyl

Le réacteur est dimensionné pour fournir du syngaz permettant d'assurer une puissance électrique d'environ 200kWe en cogénération. Il s'agit d'un réacteur lit fixe co-courant type Imbert, de diamètre 1,5m et de hauteur 4m.

3.1.2. Instrumentation de l'unité

Au début de cette thèse, l'unité était fonctionnelle mais ne disposait d'aucun moyen de mesure de température, de pression ou de gaz. Le démarrage du groupe électrogène se faisait lorsque la flamme à la torchère était stable et qu'elle ne nécessitait plus de flamme extérieure pour se maintenir.

Le développement de l'instrumentation de l'unité a donc été entrepris afin de pouvoir mieux comprendre le déroulement du procédé, ainsi que de pouvoir déceler rapidement un problème et prendre les mesures nécessaires.

Pour la mesure de température, on a placé 8 thermocouples type K sur toute l'unité, complétés par des mesures de pressions à l'aide de tubes en U remplis d'eau. Les points de mesures sont situés :

- Dans le foyer du réacteur (uniquement température)
- Sortie réacteur
- Sortie cuve 1
- Sortie cuve 2
- Sortie cuve 3
- Sortie lavage
- Sortie ventilateur
- Sortie groupe froid

Pour ce qui est des analyses de gaz, 2 analyseurs ont été mis en œuvre. Un analyseur portable de syngaz est un analyseur portable « Vario Plus » fabriqué par la société MRU permet de mesurer H_2 par catharométrie (TCD), CO, CO_2 , CH_4 par infrarouge, et O_2 et H_2S par des cellules électrochimiques. La teneur en N_2 est calculée par différence. Un analyseur de gaz d'échappement permet la mesure de CO_2 , CO, SO_2 , NO (calcul du NO_x) et O_2 en sortie du moteur.

Le piquage pour l'analyse du syngaz se situe après le groupe froid, sur du syngaz conditionné.

Par contre, il n'a pas été possible de mesurer le débit d'air entrant ou le débit de syngaz produit, ne permettant pas de calculer la puissance du syngaz. De plus, il n'a pas été possible de quantifier précisément la quantité de combustible introduite dans le réacteur, ainsi que la quantité de résidus dans le réacteur. L'estimation du CGE n'est donc pas possible à l'échelle industrielle.

3.1.3. Protocole des tests de gazéification à l'échelle industrielle

Les différents tests de gazéification à l'échelle industrielle ont été réalisés en batch. Le protocole suivant décrit les différentes étapes mis en œuvre lors d'un test.

Le réacteur est chargé en combustible à l'aide d'un convoyeur, chargé par un tracteur à godet télescopique. Le réacteur est rempli en combustible jusqu'en haut (Figure 21), puis le réacteur est fermé. Lors de cette étape, de l'ordre de 1 à 2 tonnes de combustibles sont chargées, ce qui rend difficile la détection et l'élimination de particules tels que des métaux, du verre qui pourraient gêner la gazéification.



Figure 21 : Chargement du réacteur industriel (ici peuplier)

Le ventilateur est mis en route, créant une dépression en amont de l'unité. En parallèle, la circulation d'eau dans la tour de lavage ainsi que le groupe froid sont mis en route. Une torche est présentée à l'entrée du réacteur (Figure 22). Sous l'effet de la dépression, la flamme est aspirée dans le réacteur, ce qui allume le combustible (du charbon au niveau de l'arrivée de l'air).



Figure 22 : Allumage du réacteur industriel

Une fois que la combustion dans le réacteur est établie (environ après 10-15min), la torche est placée au niveau de la torchère pour permettre de brûler les premières fumées produites (Figure 23). A ce moment, l'analyse de syngaz est lancée, permettant un suivi des compositions.



Figure 23 : Torchère de l'unité industrielle

Après quelques dizaines de minutes, la flamme au niveau de la torchère peut se maintenir sans la présence de la torche. En parallèle, les analyses du syngaz permettent de suivre les compositions du syngaz. A ce moment, nous considérons le début d'un test et nous relevons les compositions du syngaz, ainsi que les températures aux différents points de l'unité.

L'arrêt de l'unité se fait en stoppant le ventilateur, ce qui ferme le clapet d'arrivée d'air dans le réacteur. L'oxygène ne pouvant plus entretenir de combustion, la température décroît alors lentement dans le réacteur. Une fois la température revenue à la température ambiante, nous pouvons ré-ouvrir le réacteur pour recharger en combustible le réacteur.

A l'échelle industrielle, nous avons réalisé 4 tests en utilisant du Bois et 5 tests en utilisant du CSR Bois.

3.2. Réacteur pilote – Unité BioWooEB

Un réacteur pilote a été développé par l'unité de recherche BioWooEB dans le cadre d'études antérieures. Après une description de ce réacteur tel qu'il était au début de l'étude, puis nous présenterons les modifications apportées afin d'améliorer le suivi et les performances de gazéification.

3.2.1. Réacteur originel

Le réacteur originel a été conçu dans le but d'étudier la gazéification de charbon de bois [65]. Un système de brûleur à gaz permettait de créer une atmosphère chaude (1100°C) et composée principalement de CO₂, H₂O et N₂. Ce gaz chaud circulait en flux descendant pour arriver sur un lit de charbon de bois et ainsi permettre la production d'un gaz de synthèse. Le réacteur fut ensuite utilisé pour étudier spécifiquement la carbonisation de bois en charbon de bois.

Le réacteur n'a donc jamais été utilisé jusque-là pour la gazéification à l'air d'un combustible non carbonisé.

Le réacteur est un tube vertical de longueur 160cm, de diamètre interne 20cm et d'épaisseur 3mm en acier inox type 310. En partie haute se trouve un élargissement qui était la zone des brûleurs à gaz, et qui est maintenant l'arrivée d'air (3). Encore au-dessus, se trouve un sas constitué de deux vannes à manchon de diamètre interne 100mm (2) et un tapis roulant permettant une alimentation en bois de l'ordre de 6kg/h (1). Au fond du réacteur (6), on trouve une grille percée de trous de diamètre 10mm et un système de racleur à 4 branches (90° entre chaque branche). Ce système permet d'extraire manuellement les résidus solides du réacteur. Ces résidus sont collectés dans un seau situé sous le réacteur. Les gaz sortent du réacteur pour être dirigés vers un cyclone (7 – chauffé à 350°C), qui sépare les fines particules et les collecte dans un seau sous le cyclone. Le gaz continue ensuite vers des conduites chauffées à 350°C et entre dans un système de post-combustion, réglé à 850°C et assurant une combustion complète des gaz produits.

Après l'allumage de la cigarette, le front de flamme (ZO) remonte le long de la cigarette, vers le tabac « frais ».

Des tests préliminaires avec cette configuration ont mis en évidence la non-stabilité de la ZO dans le réacteur, menant ainsi à de très mauvaises conditions de gazéification. En effet, l'air traverse le combustible frais mais aussi la zone de pyrolyse, avant d'atteindre la ZO. Or, dans la zone de pyrolyse, les parois chaudes du réacteur permettent une réaction de l'air avec les gaz de pyrolyse dans une zone plus haute que la ZO. Dans les pires des cas, on a pu assister à un « saut » de quelques dizaines de centimètres de la ZO jusqu'au niveau haut du lit de combustible frais, faisant alors une sorte de « court-circuit » dans le réacteur. La ZO étant localisée en haut du lit, le procédé est passé de la gazéification à l'air de combustible frais à la gazéification à l'air de charbon. Cela a été confirmé par les analyses de gaz produit, qui ont montré une très forte teneur en CO ($\approx 28\%$) et de faibles teneurs en H_2 (4%), CO_2 ($2-3\%$) et CH_4 ($\approx 0\%$), ce qui est caractéristique d'un gaz de synthèse issu de charbon de bois [56].

En comparaison des réacteurs types en lit fixe co-courant, ce réacteur présente une différence au niveau de l'injection d'air. C'est pourquoi des modifications ont été mises en place afin de convertir ce réacteur en un réacteur plus proche de ce qui se fait industriellement.

3.2.2. Modification apportée au réacteur

La principale modification apportée a consisté à changer la position de l'injection d'air du réacteur. En positionnant l'injection d'air au milieu du réacteur, on obtient un réacteur semblable aux réacteurs lit fixe co-courant industriels (de type *open-core* ou à « cœur ouvert », c'est-à-dire sans restriction de diamètre dans le réacteur).

Pour effectuer la modification, on s'est basé sur le travail de Venselaar [60], repris par la FAO [56] sur le dimensionnement des réacteurs lit fixe co-courant. Typiquement, la zone de charbon doit faire environ 30-35 cm de hauteur, étant donné que 90% de la gazéification se fait dans les 5 premiers centimètres sous l'arrivée d'air et que 95% de la gazéification est atteinte après 10 cm. Certains auteurs rapportent une hauteur de 50 cm, mais cela entraîne surtout une augmentation de la perte de charge. C'est pourquoi, on a choisi de supprimer le thermocouple T6 (situé à 35cm au-dessus de la grille), pour le remplacer par un tube d'arrivée d'air. Ce tube, est introduit complètement dans le réacteur (20 cm) et il dispose de 6 trous de diamètre 4,5 mm, répartis 3 par 3 de chaque côté du tube. Les trous sont espacés de 5cm afin de distribuer l'air sur toute la section horizontale. On trouvera un schéma en annexe G page 253.

Pour le dimensionnement des trous, on s'est aussi basé sur le travail de Venselaar [60]. Pour un diamètre de réacteur de l'ordre de 20 cm, la vitesse d'éjection de l'air au niveau des trous doit être de l'ordre de 30m/s. Des tests préliminaires ont permis de déterminer le débit nominal pour obtenir une gazéification correcte ($ER \approx 0,25$) en utilisant du bois, ce dernier est de l'ordre de 170 à 180 NL/min. En ayant 6 trous, on obtient un diamètre de 4,61 mm par trou pour un débit de 180 NL/min et un diamètre de 4,48 mm pour un débit de 170 NL/min. On a donc choisi en pratique un diamètre de 4,5 mm.

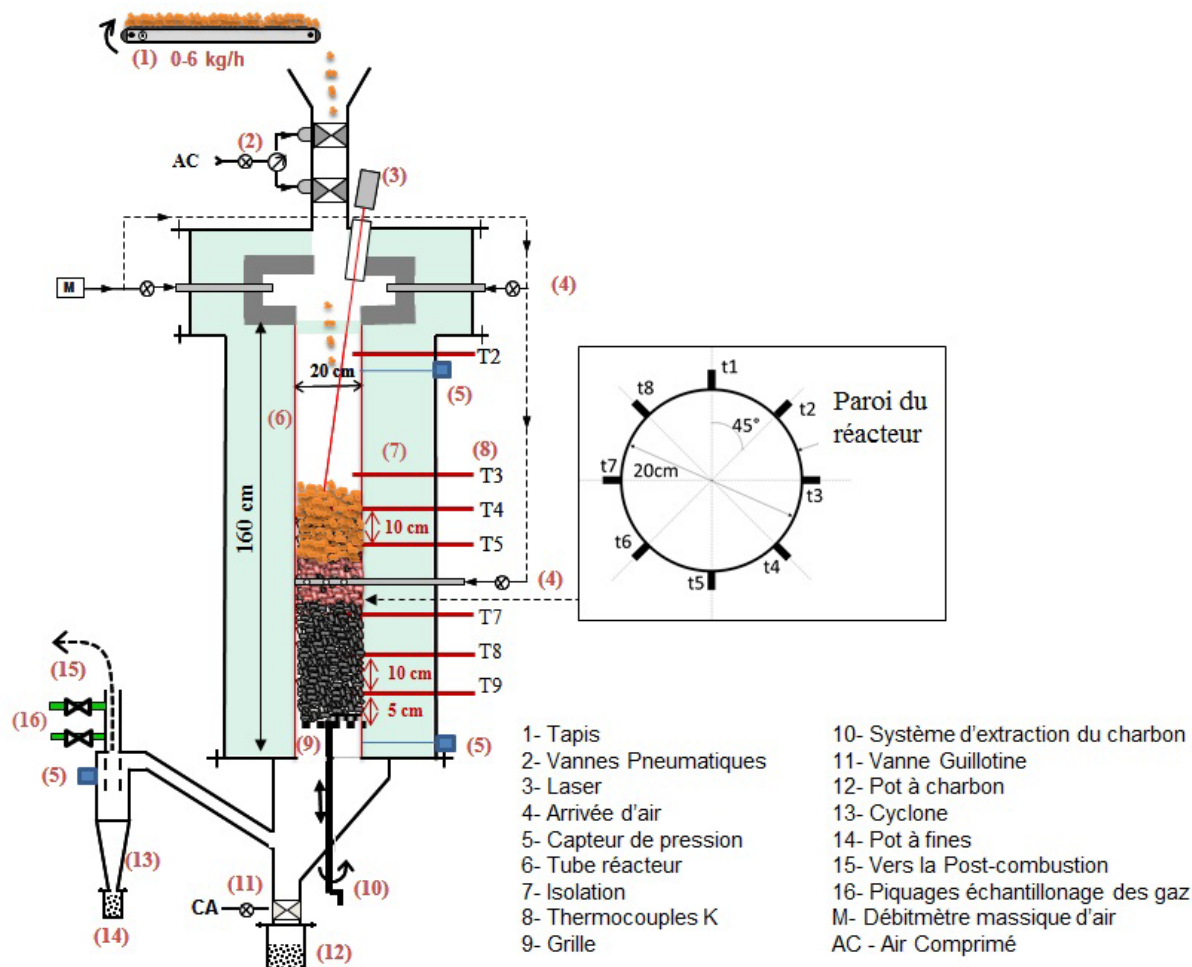


Figure 25 : Schéma du réacteur pilote après modification – Détails de l'arrivée d'air

Avec cette modification, la zone de combustion reste localisée au niveau de l'arrivée d'air, ce qui augmente la stabilité du procédé. De plus, la zone de pyrolyse se retrouve maintenant dans une atmosphère non oxydante, ce qui permet d'éviter tout « court-circuit » de la zone d'oxydation.

3.2.3. Protocole des tests de gazéification à l'échelle pilote

Les tests de gazéification sur le réacteur pilote ont été effectués en mode batch. Le protocole suivant décrit les différentes étapes mises en œuvre lors d'un test.

Pour le démarrage du réacteur, une quantité de charbon de l'ordre de 500-700 g est introduite dans le réacteur, créant un lit de 10-12 cm de haut. Ce charbon provient de tests précédents, et on utilise le charbon issu du combustible étudié pour chaque test. On enflamme un allume-barbecue (cube 100% végétal marque Harris), qui est ensuite introduit dans le réacteur sur le haut du lit de charbon. Le débit d'air est réglé à 30L/min. Une fois qu'une combustion homogène

est présente sur le haut du lit, on introduit dans le réacteur la totalité de la masse de combustible à étudier (entre 5 et 8 kg). On ferme les vannes du réacteur et on augmente progressivement mais rapidement (<2 minutes) le débit d'air jusqu'au débit de consigne (170 ou 180 NL/min).

La ZO située au niveau du niveau haut du lit de charbon (10-12 cm), commence alors à remonter dans le lit de combustible. Une fois qu'elle atteint l'arrivée d'air située à 35 cm au-dessus de la grille, elle se stabilise. On observe alors une baisse continue du niveau haut de combustible, observée par une mesure laser.

La procédure de fin de test est mise en œuvre lorsque le niveau haut du lit de combustible atteint l'arrivée d'air. En pratique, on détermine ce moment lorsque la mesure laser, qui permet de suivre le niveau haut du lit, est perturbée par la flamme, renvoyant alors la mesure caractéristique de la présence d'une flamme (mesure du niveau de lit à 1,711 m). Lorsque le niveau du combustible atteint l'arrivée d'air, on diminue progressivement mais rapidement l'arrivée d'air jusqu'à 20 L/min, puis on change l'air par du diazote afin de stopper les réactions consommant le combustible.

On procède ensuite à l'extraction du charbon chaud, qui est stocké dans un seau fermé pour éviter la combustion avec l'air ambiant. Le charbon refroidit ensuite dans le seau pour être pesé. Une fois tout le charbon extrait, le réacteur est vidé et on peut stopper l'alimentation en diazote. On s'assure que le réacteur est fermé et on le laisse alors refroidir. Les particules fines sont enfin récoltées sous le cyclone.

3.2.4. Instrumentation – Contrôle

L'acquisition des températures et pressions se fait périodiquement, toutes les 10 secondes, et l'acquisition de la mesure du niveau du lit se fait périodiquement toutes les 5 secondes.

a) Température

Le réacteur dispose de 7 thermocouples type K (T2 à T9) qui permettent de mesurer la température dans le lit de combustible. Afin de limiter les perturbations durant les tests préliminaires, tous les thermocouples sont enfoncés de 2cm dans le réacteur (sauf T6 qui est remplacé par l'injection d'air). De plus, 32 thermocouples type K sont situés sur la paroi extérieure, et mesurent la température de la paroi entre la grille ($z=0\text{cm}$) et une hauteur de 60 cm au-dessus. Ils sont disposés de telle sorte que 16 thermocouples sont l'un au-dessus de l'autre sur un côté, et les 16 autres sont diamétralement opposés (cf annexe F page 252). De plus, 8 thermocouples (t1 à t8 sur la Figure 25) type K sont situés sur la paroi externe du réacteur sur un plan horizontal situé à une hauteur de 30cm par rapport à la grille, avec un angle de 45° entre 2 thermocouples (section A-A en annexe F page 252). Ces 8 thermocouples permettent de visualiser les températures sur un plan situé 5cm sous l'arrivée d'air.

b) Pression

Trois prises de pression permettent de suivre la pression en amont du lit, en aval du lit et au niveau du cyclone grâce à des transducteurs.

c) Hauteur du lit de combustible

Un laser est situé en partie haute du réacteur et, au travers d'une vitre, permet de mesurer la hauteur du niveau haut de combustible.

d) Débit d'air

Le débit d'air introduit dans le réacteur est contrôlé par un débitmètre massique de marque Brooks. Il permet d'imposer et de mesurer le débit d'air entrant.

3.2.5. Calculs

a. Consommation apparente de combustible

La consommation apparente de combustible s'obtient par le calcul suivant :

$$\dot{m}_{combustible} = \frac{m_{combustible}}{\text{temps de test}} \quad \text{Eq. 3.2-1}$$

b. Puissance entrante de combustible

La puissance entrante dans le réacteur s'obtient par le calcul suivant :

$$P_{combustible} = PCI_{combustible} * \dot{m}_{combustible} \quad \text{Eq. 3.2-2}$$

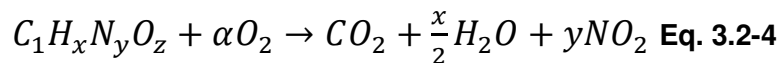
c. Equivalence Ratio - ER

Le calcul du ER se base, pour une masse de combustible donnée, sur le rapport entre la quantité d'oxygène (ou d'air) expérimentalement introduite et la quantité d'oxygène (ou d'air) théorique pour une combustion stœchiométrique :

$$ER = \frac{(m_{O_2})_{\text{expérimental}}}{(m_{O_2})_{\text{stœchiométrique}}} = \frac{(m_{\text{air}})_{\text{expérimental}}}{(m_{\text{air}})_{\text{stœchiométrique}}} \quad \text{Eq. 3.2-3}$$

La quantité d'air introduite expérimentalement s'obtient par la multiplication entre le débit d'air entrant et le temps de test.

Pour la quantité d'air stœchiométrique, il faut repartir de l'équation de combustion :



Par définition (daf : dry, ash-free) :

$$\alpha = \left(\frac{n_{O_2}}{n_{\text{daf}}^{\text{fuel}}} \right)_{\text{stoech}} \quad \text{et} \quad \alpha = 1 + \frac{x}{4} + y - \frac{z}{2} \quad \text{Eq. 3.2-5}$$

La masse d'oxygène stœchiométrique s'exprime par :

$$m_{O_2}^{stoech} = n_{O_2}^{stoech} * M_{O_2} = \alpha * n_{fuel}^{daf} * M_{O_2} = \alpha * m_{fuel}^{daf} * \frac{M_{O_2}}{M_{fuel}^{daf}} \quad \text{Eq. 3.2-6}$$

Une approximation de la masse molaire daf de combustible se calcule par :

$$M_{fuel}^{daf} = M_C + x * M_H + y * M_N + z * M_O \quad \text{Eq. 3.2-7}$$

Enfin, la masse daf du combustible s'exprime par :

$$m_{fuel}^{daf} = \left(m_{fuel} * \left[1 - \frac{\%hum}{100} \right] \right) * \left[1 - \frac{\%cendres}{100} \right] \quad \text{Eq. 3.2-8}$$

La masse d'air stœchiométrique s'exprime alors :

$$m_{air}^{stoech} = \frac{m_{O_2}^{stoech}}{0,23} \quad \text{Eq. 3.2-9}$$

$$m_{air}^{stoech} = \frac{1}{0,23} * \alpha * \left(m_{fuel} * \left[1 - \frac{\%hum}{100} \right] \right) * \left[1 - \frac{\%cendres}{100} \right] * \frac{M_{O_2}}{M_{fuel}^{daf}} \quad \text{Eq. 3.2-10}$$

3.3. Analyse des effluents de gazéification

3.3.1. Gaz de synthèse et condensables

3.3.1.1. Echantillonnage et conditionnement du gaz – collecte des condensables

Le gaz produit lors de la gazéification est prélevé à la sortie du cyclone pour limiter les particules fines. L'échantillonnage du gaz se fait selon le « Tar Protocol » développé pour l'échantillonnage de gaz de synthèse issus de gazéification de bois, et plus particulièrement pour l'analyse des goudrons contenus dans le gaz [66].

Le Tar Protocol met en œuvre cinq barboteurs contenant comme solvant de l'isopropanol (UICPA : Propan-2-ol / CAS : 67-63-0) et d'un barboteur vide. Les barboteurs sont numérotés de 1 à 6 selon l'ordre dans lequel le gaz les traverse. Les barboteurs 1, 2 et 4 sont dans un bain d'eau à 40°C alors que les barboteurs 3, 5 et 6 sont dans un bain d'eau glycolée à -20°C. Les bulleurs 2, 3, 5 et 6 possèdent un fritté en verre au bout du tuyau plongeant. Le barboteur 1 contient environ 150g de solvant, les barboteurs 2 à 5 contiennent environ 100g de solvant, le barboteur 6 ne contient pas de solvant.

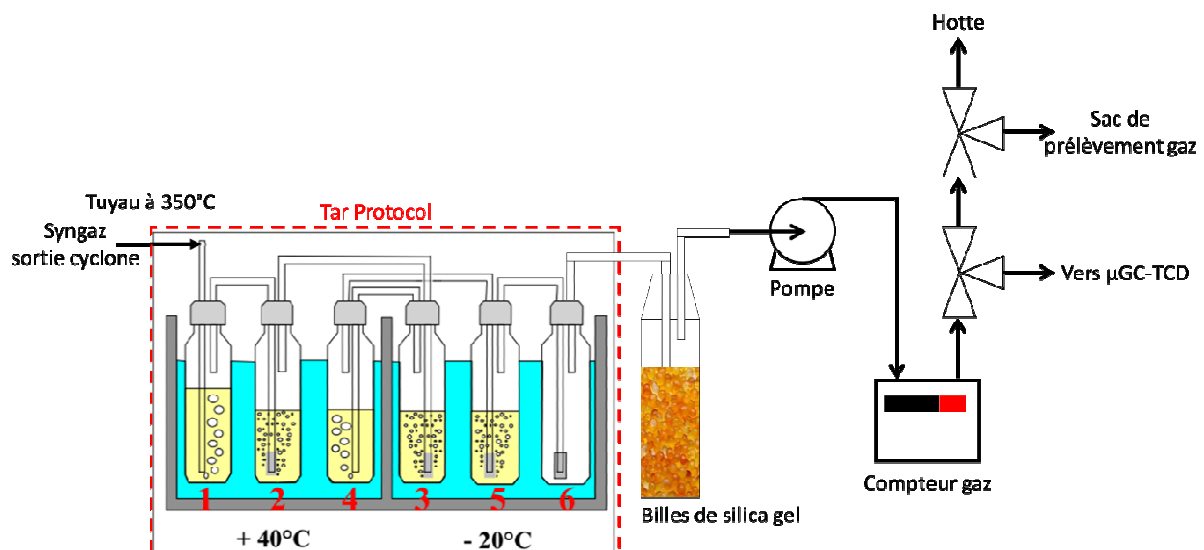


Figure 26 : Schéma de la ligne d'échantillonnage du gaz de synthèse à BioWooEB

En plus du « Tar Protocol », la ligne d'échantillonnage est constituée d'autres équipements pour des raisons techniques. Le piquage au niveau du cyclone est relié au 1^{er} barboteur du « Tar Protocol » par un tuyau chauffé à 350°C pour éviter la condensation des goudrons. En sortie de barboteur n°6, le gaz passe dans un « barboteur » contenant des billes de silica gel, dans le but d'éliminer du flux gazeux les traces éventuelles d'eau qui peuvent détériorer les colonnes du chromatographe. Le gaz est prélevé à l'aide d'une pompe à vide qui se trouve après le barboteur contenant les billes de silica gel. Un compteur gaz permet de quantifier la quantité totale de gaz échantillonné. Une partie du gaz conditionné est envoyée vers le µGC-TCD pour analyse, le surplus est envoyé vers une hotte. Plusieurs échantillons de gaz ont aussi été

prélevés après le piquage vers le μ GC-TCD, en utilisant des sacs d'un volume de 0,6 L de marque Supel Inert Foil. Ces échantillons ont permis d'effectuer des analyses du syngaz ultérieures aux tests.

En parallèle du prélèvement de syngaz conditionné dans des sacs, du syngaz brut a été prélevé dans des sacs au niveau du cyclone (16 sur la Figure 25). Ces échantillons ont été prélevés pour comparer les concentrations trouvées avant et après le Tar Protocol, et ainsi identifier si un biais de mesure est introduit par le Tar Protocol, notamment pour les composés à faibles concentrations (typiquement pour H_2S).

Après les tests, les bulleurs sont pesés et l'isopropanol est collecté pour l'identification et la quantification des condensables.

3.3.1.2. Analyse en ligne du syngaz : Principaux composés du syngaz

L'analyse du gaz s'est faite par chromatographie gazeuse (ou GC pour *Gas Chromatography* en anglais) couplée à un catharomètre. Le catharomètre ou encore TCD (pour *Thermal Conductivity Detector* en anglais) mesure une différence de conductivité thermique entre un gaz référence propre et ce même gaz contenant d'autres composés provenant de l'échantillon. Les deux flux gazeux passent chacun sur une résistance chauffée, ce qui a pour effet de diminuer sa température, et donc de modifier leurs valeurs de résistance. Ces résistances font partie d'un circuit électrique en pont de Wheatstone, qui permet de quantifier la différence entre du gaz référence propre et celui contenant les composés de l'échantillon. Le changement de résistance est d'autant plus grand que la concentration du gaz échantillon en composé autre est grande. Pour avoir une mesure fiable, il faut donc en pratique utiliser un gaz de référence qui a une conductivité thermique très différente de celle des composés recherchés. Cette technique est non destructive et permet la quantification de gaz permanents tels que CO_2 , CO , N_2 , O_2 , H_2 . En revanche ce détecteur ne permet de quantifier que les molécules préalablement calibrées. Ainsi, on ne peut pas retrouver une molécule inconnue à partir de sa réponse en catharométrie.

Le gaz de synthèse contient plusieurs dizaines de molécules et la mesure des concentrations de ces molécules dans du gaz de synthèse tel quel ne permet pas de les quantifier efficacement, de plus cela impliquerait un étalonnage complexe avec de nombreux mélanges de gaz couvrant les différentes possibilités. Pour gagner en sensibilité et en qualité de signal, le gaz est préalablement conditionné dans une colonne de chromatographie qui permet de séparer les molécules les unes des autres, et ainsi de mesurer la conductivité d'un seul type de molécule à la fois. Chaque molécule possède différentes propriétés comme la taille et la polarité par exemple. Il existe donc différents types de colonnes de chromatographie permettant de séparer les molécules selon une propriété en particulier.

Au laboratoire BioWooEB, le chromatographe utilisé est un Varian 4900 équipé de deux colonnes différentes, l'une étant un tamis moléculaire à 5 Å (MolSieve 5A) et l'autre une colonne polaire (PoraPlotQ ou PPQ).

La première colonne sépare les molécules suivant leur taille (la plus petite sortant en premier et la plus grosse en dernier), et permet notamment de séparer O_2 et N_2 . Cette colonne permet de quantifier les teneurs en H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 et CO .

La deuxième colonne sépare les molécules suivant leur polarité (les plus polaires sont plus retenues dans la colonne), mais aussi avec un effet de la taille des molécules (les plus grosses sortent après les plus petites). Cette colonne permet de quantifier les teneurs en CO₂, CH₄, C₂H₄ et C₂H₆.

Les caractéristiques des colonnes sont présentées dans la :

Table 18 : Propriétés des colonnes du µGC-TCD

	MolSieve 5Å	PoraPlot Q
Détecteur	TCD	TCD
Gaz Vecteur	Argon	Helium
Température Colonne	140°C	50°C
Pression Colonne	150 kPa	150 kPa
Temps de détection	70 s	70 s
Temps d'échantillonnage	15 s	15 s
Temps d'injection	50 ms	50 ms

A partir des analyses de la composition du syngaz, on peut effectuer plusieurs calculs sur les propriétés du syngaz.

a. Calcul du PCI du syngaz

Le calcul du PCI se base sur les concentrations des 5 composés suivant :

Table 19 : Composés pris en compte pour le calcul du PCI du syngaz

i	Composé	PCI - kJ/mol
1	H ₂	241,8
2	CO	283,0
3	CH ₄	802,6
4	C ₂ H ₄	1323,0
5	C ₂ H ₆	1428,6

La valeur du PCI est obtenue par :

$$PCI_{syngaz} = \frac{\sum_{i=1}^5 C_i * PCI_i}{22,4 * 100} \quad \text{Eq. 3.3-1}$$

NB : le calcul du PCI du syngaz sur l'unité industrielle ne prend en compte que les teneurs en H₂, CO et CH₄.

b. Calcul du débit de syngaz

Le débit de syngaz est calculé en faisant l'hypothèse de la conservation de la quantité de diazote entre l'entrée (dans l'air) et la sortie (dans le syngaz) du réacteur. Ce qui se traduit par :

$$\dot{m}_{N_2}^e = \dot{m}_{N_2}^s \quad \text{Eq. 3.3-2}$$

$$w_{N_2}^e * \dot{m}_{air}^e = w_{N_2}^s * \dot{m}_{syngaz}^s \quad \text{Eq. 3.3-3}$$

Le débit massique de syngaz s'exprime donc :

$$\dot{m}_{syngaz}^s = \frac{w_{N_2}^e}{w_{N_2}^s} * \rho_{air}^e * \dot{V}_{air}^e \quad \text{Eq. 3.3-4}$$

Et la fraction massique de diazote se calcul par (dans le syngaz ou l'air) :

$$w_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{\sum m_i} = \frac{n_{N_2} * M_{N_2}}{\sum n_i * M_i} = \frac{\frac{n_{N_2} * M_{N_2}}{n_{tot}}}{\sum \frac{n_i * M_i}{n_{tot}}} = \frac{C_{N_2} * M_{N_2}}{\sum C_i * M_i} \quad \text{Eq. 3.3-5}$$

Le débit volumique de syngaz s'obtient par :

$$\dot{V}_{syngaz}^s = \frac{\dot{m}_{syngaz}^s}{\rho_{syngaz}^s} \quad \text{Eq. 3.3-6}$$

La masse volumique du syngaz s'obtient par ($P_{ref} = 101325 \text{ Pa}$ et $T_{ref} = 273,15 \text{ K}$) :

$$\rho_{syngaz}^s = \frac{P_{ref}}{RT_{ref}} \sum C_i * M_i \quad \text{Eq. 3.3-7}$$

c. Calcul de la puissance du syngaz froid

Le calcul de la puissance du syngaz froid s'obtient par la multiplication du débit volumique de syngaz par le PCI du syngaz :

$$P_{syngaz} = \dot{V}_{syngaz}^s * PCI_{syngaz} \quad \text{Eq. 3.3-8}$$

3.3.1.3. Analyse des condensables, goudrons gravimétriques et eau

La détermination de la quantité condensable récoltée se fait par différence de masse entre l'isopropanol récolté après le test et l'isopropanol avant le test. Le volume échantillonné de syngaz étant connu avec le compteur gaz, on peut alors calculer la teneur en condensables dans le syngaz par division.

La détermination de la teneur en eau dans les condensables se fait par la méthode de Karl Fischer avec un titrateur volumétrique Mettler Toledo « Karl Fischer V20 » suivant la norme ASTM E203-08.

La teneur en goudrons gravimétriques se fait par soustraction de la teneur en eau à la teneur en condensables. L'analyse détaillée des goudrons sera réalisée dans le chapitre 4.

3.3.2. Solides résiduels

Comme précisé dans le protocole de tests à l'échelle pilote page 96, les charbons et particules fines sont collectés après chaque test une fois le réacteur froid. Des échantillons de chaque charbon sont prélevés puis broyés avec un broyeur à couteau équipé d'une grille d'ouverture 1mm. Les analyses immédiates et élémentaires (C-H-N), ainsi que la détermination du pouvoir calorifique des échantillons de charbons broyés et de particules fines sont ensuite réalisées au laboratoire BioWooEB selon les normes européennes relatives aux analyses des CSR [44]–[48].

3.3.2.1. Distribution granulométrique

La distribution granulométrique des charbons de gazéification a été faite selon la norme NF EN ISO 17827 – 1 « Biocombustibles solides - distribution granulométrique inférieur ou égale 3,15mm » [67], avec 7 tamis d'ouverture 20mm, 10mm, 5mm, 1,4mm, 710µm, 500µm et 300µm.

La distribution granulométrique des fines particules a été déterminée par diffraction laser avec un Malvern modèle MasterSizer 3000.

4. Résultats préliminaires de gazéification à l'échelle industrielle

Des tests à l'échelle industrielle ont été réalisés avec du Bois et du CSR Bois. Pour cette section, des résultats plutôt qualitatifs sont présentés concernant le déroulement des tests avec une présentation des compositions moyennes du syngaz à partir des 4 tests utilisant du Bois et des 5 tests utilisant du CSR Bois. On présentera les problèmes rencontrés avec l'utilisation de CSR Bois contenant des pièces métalliques.

4.1. Production de gaz de synthèse

Le suivi des concentrations du syngaz issu de Bois propre est présenté sur la Figure 27. L'analyse présentée se situe sur une phase de régime stationnaire d'une durée d'environ 2h30. Le syngaz produit était brûlé à la torchère. On constate quelques variations des concentrations en CO et CO₂ en particulier, de plus de façon opposée. La concentration en CO varie entre 15 et 22%v quand la concentration en CO₂ varie entre 11 et 16%v. La concentration en H₂ montre une fluctuation relativement minime avec des variations entre 15 et 18%v. La teneur en CH₄ est relativement stable également et comprise entre 0,9 et 1,9%v. La concentration en oxygène arrive à 0%v selon le détecteur (cellule électrochimique).

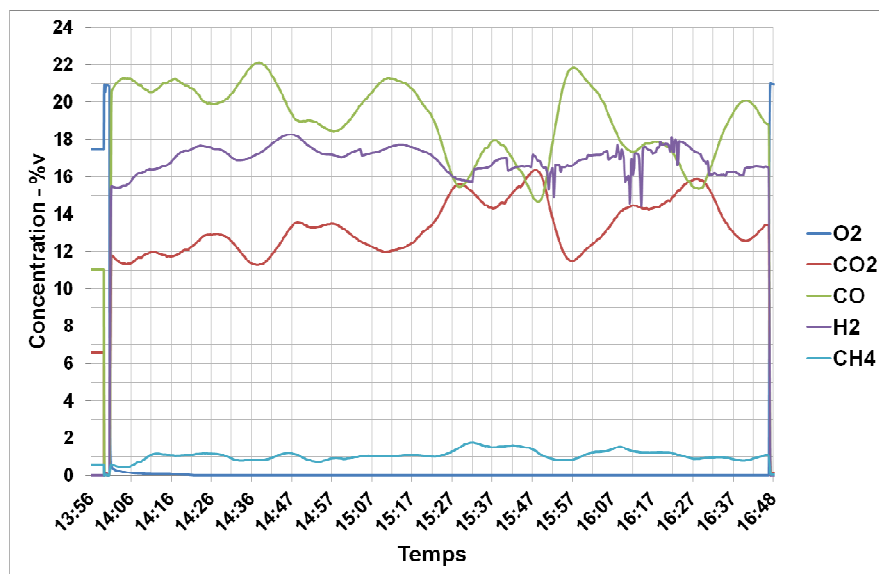


Figure 27 : Suivi des concentrations du syngaz issu de Bois sur l'échelle industrielle

Ces concentrations mesurées dans le syngaz issu de Bois sur l'unité industrielle d'Energyl sont similaires aux concentrations obtenues en gazéification à l'air de biomasse avec un réacteur lit fixe co-courant [25], [55], [56].

Le PCI du syngaz, calculé sur la base des concentrations en H_2 , CO et CH_4 , montre une valeur moyenne de $4,63 \text{ MJ/m}^3$ sur les 2h30, en évoluant entre $4,05$ et $4,96 \text{ MJ/m}^3$, soit une variation relative comprise entre -12% et +7 %. L'évolution du PCI est reportée sur la Figure 28.

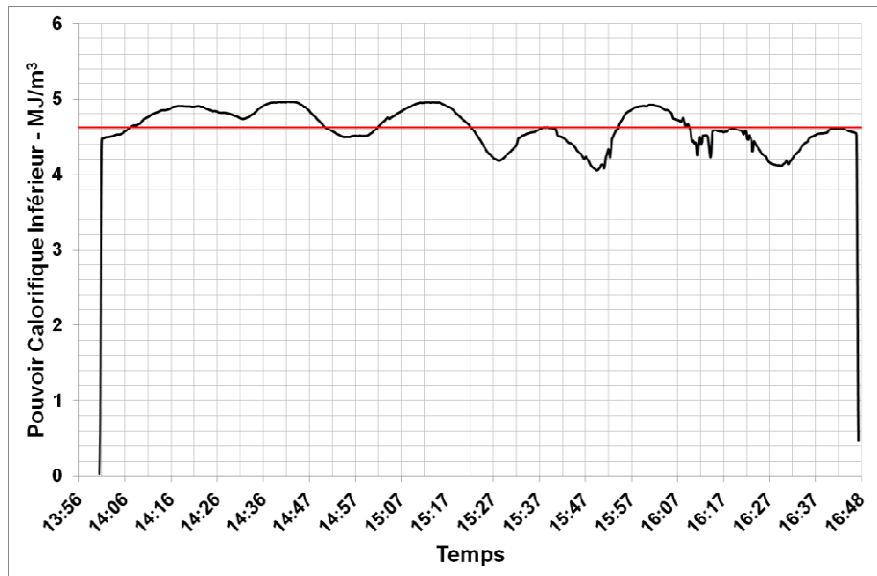


Figure 28 : Evolution du PCI du syngaz issu du Bois

Le suivi des concentrations du syngaz issu de CSR Bois est présenté sur la Figure 29. L'analyse présentée se situe sur une phase de régime stationnaire d'une durée d'environ 40min. Le syngaz produit était brûlé à la torchère. On constate que les variations des compositions sur le syngaz sont moins importantes que dans le cas du Bois. La concentration en CO varie entre 17 et 20%v quand la concentration en H_2 varie entre 14 et 17%v. La concentration en CO_2 montre peu d'évolution, avec des variations entre 12 et 13%v. La teneur en CH_4 est relativement stable et comprise entre 1,4 et 1,7%v. La concentration en oxygène arrive à 0,9%v selon le détecteur (cellule électrochimique).

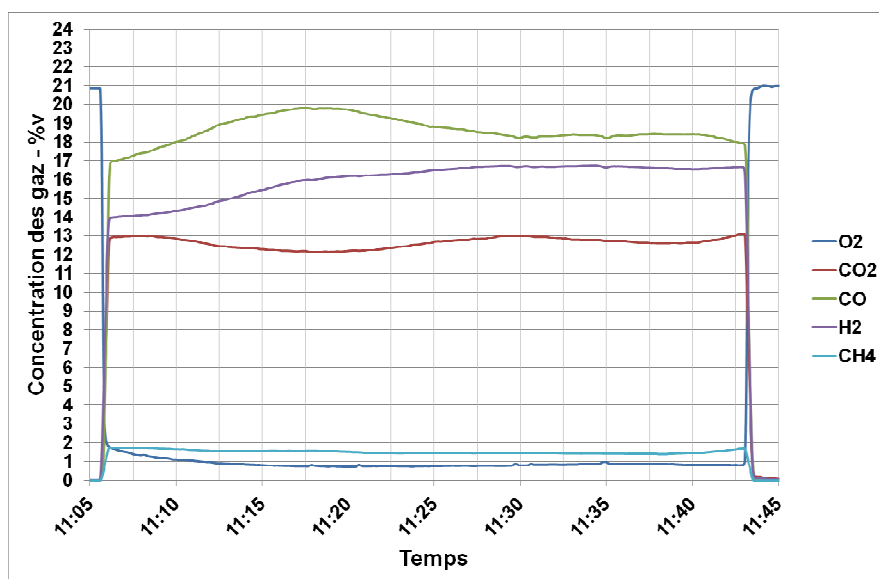


Figure 29 : Suivi des concentrations du syngaz issu de CSR Bois sur l'échelle industrielle

Ces concentrations mesurées dans le syngaz issu de CSR Bois sur l'unité industrielle d'Energyl sont similaires aux concentrations obtenues en gazéification à l'air de biomasse avec un réacteur lit fixe co-courant [25], [55], [56].

Le PCI du syngaz, calculé sur la base des concentrations en H₂, CO et CH₄, montre une valeur moyenne de 4,62 MJ/m³, en évoluant entre 4,25 et 4,79 MJ/m³, soit une variation relative comprise entre -8% et +4 %. L'évolution du PCI est reportée sur la Figure 30.

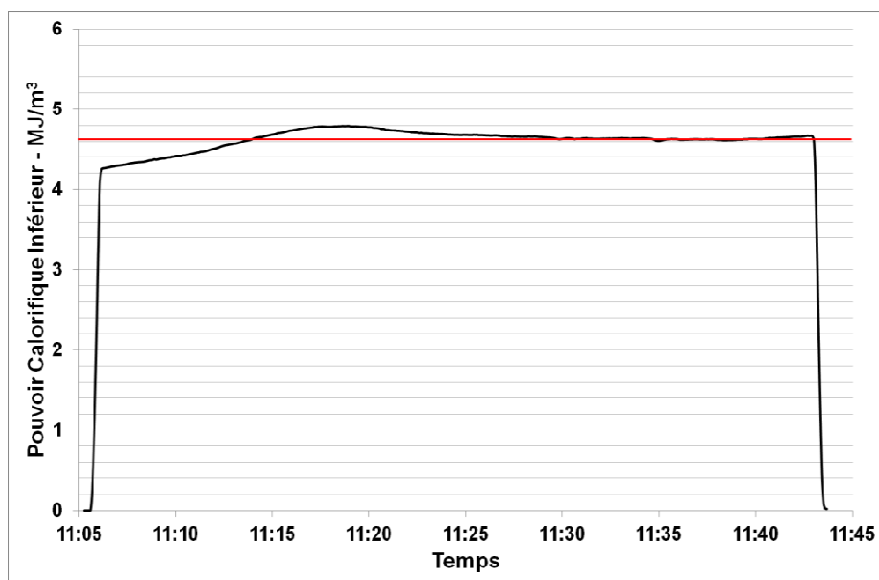


Figure 30 : Evolution du PCI du syngaz issus du CSR Bois

Pour résumé, les concentrations de chaque composé analysé dans le syngaz sont reportées dans la Table 20, pour les 4 tests avec du Bois et les 5 tests avec du CSR Bois. L'utilisation de CSR Bois conduit à des résultats très proches du Bois en ce qui concerne la composition du

syngaz, et donc son pouvoir calorifique. Le CSR Bois semble être un substitut prometteur du Bois en gazéification à l'air en lit fixe co-courant.

Table 20 : Bilan des gammes de concentrations de chaque molécule dans le syngaz de Bois et CSR Bois

Combustible	Bois	CSR Bois
H ₂ - %v	15 - 18	14 - 17
CO - %v	15 - 22	17 - 20
CH ₄ - %v	0,9 - 1,9	1,4 - 1,7
CO ₂ - %v	11 - 16	12 - 13
PCI – MJ/m ³	4,63 ± 0,3	4,62 ± 0,3

4.2. Problèmes rencontrés à l'échelle industrielle

Des problèmes ont été rencontrés lors des tests de gazéification de CSR Bois, notamment des diminutions du volume de gaz produit, signes de phénomène de voûtes dans le réacteur. Ce phénomène sera décrit plus en détail à la section 5.1.2 de ce chapitre (page 113). La cause de la création de ces voûtes réside dans la présence de nombreuses pièces métalliques dont des cornières, des serrures comme on peut le voir sur la Figure 31.



Figure 31 : Morceaux métalliques retrouvés dans le réacteur après des tests au CSR Bois

Ces morceaux métalliques, ne réagissant pas lors de la gazéification, s'accumulent au niveau de la gorge du réacteur (chapitre 3 Figure 18), bloquant alors l'écoulement du reste du lit de

charbon. Le renouvellement de charbon ne se faisant pas sous les parties métalliques, la génération de syngaz diminue par manque de réactifs.

Au moment de l'étude, le CSR Bois utilisé est plutôt du bois déchets que du CSR à proprement parler. Dans le sens où il n'y a aucun traitement utilisant un aimant pour enlever les parties ferreuses ou un courant de Foucauld pour éliminer les pièces comme l'aluminium. On retrouve aussi des morceaux de verre provenant de restes de miroirs ou fenêtres.

Une amélioration de la qualité du CSR doit être entreprise avec un développement de l'élimination des parties métalliques. Ce qui permet premièrement de revaloriser ces métaux, et deuxièmement de réduire la quantité de matériaux inertes transportés inutilement vers et depuis le réacteur.

4.3. Limites des tests à l'échelle industrielle

Les tests à l'échelle industrielle, bien que fournissant un cadre concret et réel de l'utilisation de CSR en gazéification, font face à plusieurs limites qui réduisent la quantité de résultats disponibles :

- la mise en œuvre d'une grande quantité de combustibles, de l'ordre de 1 à 2 tonnes par test
- lors des changements de combustible, plusieurs heures de fonctionnement sont nécessaires pour s'assurer du renouvellement complet du combustible précédant par le nouveau
- l'entreprise Enerxyl ne dispose pas de tous les équipements analytiques permettant de réaliser une étude approfondie incluant bilan matière et bilan énergie.

En plus de ces limites inhérentes à l'étude à l'échelle industrielle, on peut aussi ajouter le fait que le comportement des CSR en gazéification à l'air en lit fixe co-courant n'étant pas bien connu, des tests mettant en œuvre de petites quantités de matières permettent de multiplier les résultats dans un temps donné. C'est pourquoi la majeure partie des résultats concernent les tests à l'échelle pilote.

5. Résultats et discussion des tests à l'échelle pilote

5.1. Description du déroulement des tests à l'échelle pilote (fonctionnement batch)

Dans cette partie, nous présenterons le déroulement des tests batch en analysant le suivi des températures et des compositions des gaz. Nous examinerons le cas d'un fonctionnement nominal ainsi que les différentes perturbations plus ou moins importantes lors de tests avec un fonctionnement dégradé.

5.1.1. Description du fonctionnement : Suivi gaz et température

Le fonctionnement du réacteur suit le protocole de test décrit dans à la section 3.2.3 page 96.

Le déroulement des tests en fonctionnement nominal, peut se décomposer en deux phases distinctes. Ces deux phases sont clairement visibles à la fois sur le suivi de la composition du gaz ainsi que sur le suivi des températures dans le réacteur. A titre d'illustration, nous présenterons les résultats des relevés de températures et des analyses de gaz pour le test CSR Bois 1.

Le suivi des températures dans le lit de combustible (Figure 32) couvre la totalité de l'essai, avec le démarrage (phase I), l'ajout de combustible (phase II), le test de gazéification (phase III) et le début de l'arrêt (phase IV). La période qui nous intéresse est celle qui correspond au test de gazéification uniquement (phase III). Lors de cette phase, on observe deux étapes :

- Etape 1 (entre 19min et 39min) les températures T9, T8 et T7 sont instables
- Etape 2 (entre 39min et 1h04min) les températures T9, T8 et T7 sont beaucoup plus stables et évoluent très lentement, les autres températures augmentent tour à tour.

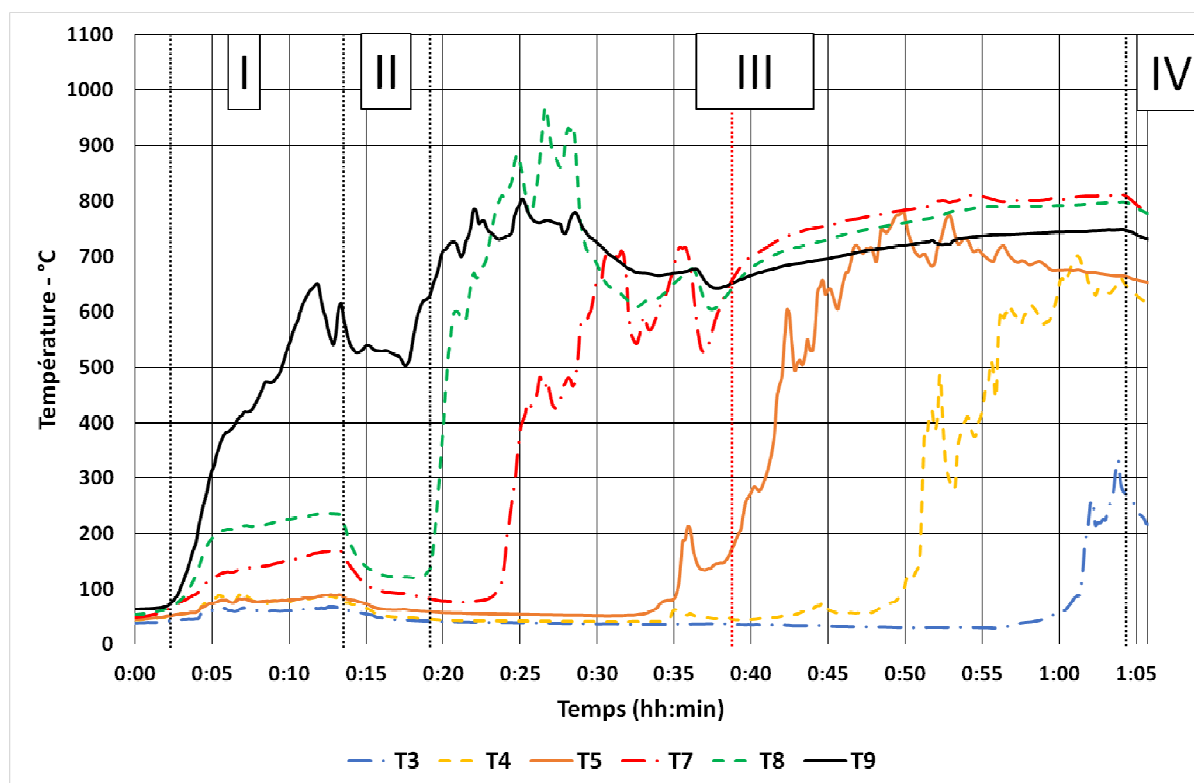


Figure 32: Suivi complet des températures dans le lit de combustible lors du test CSR Bois 1

Durant l'étape 1, le front de flamme est situé au niveau du lit de charbon servant à l'allumage (i.e. environ 10-12cm au-dessus de la grille). Puis lorsque le débit d'air augmente pour atteindre 180 NL/min, le front de flamme commence à remonter dans le lit de combustible. Le front est alors détecté par le thermocouple T8 à 15 cm au-dessus du lit, puis continue de monter pour atteindre T7. Ce qui explique le décalage temporel entre le pic de température de T8 et le pic de température de T7 (cela donne aussi une information sur la vitesse moyenne apparente de montée de la flamme dans le lit). Le front de flamme continue de monter et finit par arriver à 35 cm au-dessus de la grille, au niveau de l'arrivée d'air. A ce moment, la position de la zone d'oxydation se stabilise.

Dès lors, la flamme et le lit de charbon qui se trouve en dessous passent d'un état transitoire à un état où les conditions sont relativement stables au cours du temps. Cela est confirmé par le relevé de températures qui montre une évolution très lente et lisse des températures T9, T8 et T7 pour l'étape 2 (de 39min à 1h04min). Dans cette étape 2, la flamme étant stable, seule la partie supérieure du lit est mobile. Une fois la flamme stabilisée à 35 cm, la chaleur produite par la combustion a en partie été absorbée par les parois du réacteur, qui ont ensuite transmis cette chaleur par conduction vers le haut du réacteur. Ce qui explique les augmentations successives des températures T5, puis T4 puis T3. De plus, les thermocouples sont enfoncés de 2 cm dans le réacteur, ce qui implique qu'ils sont proches des parois du réacteur et donc sont influencés par la température au niveau de la paroi.

Le suivi des compositions du syngaz (Figure 33) montre une première phase (entre 25 et 39 min) pendant laquelle les concentrations de gaz varient de façon significative avec des variations de concentrations allant de 2 à 5%v entre deux analyses. De plus, les concentrations

sont relativement faibles en H_2 et CO et haute en CO_2 . Après 39min, les concentrations sont beaucoup plus stables et évoluent peu, avec des variations entre deux mesures de 1%v ponctuellement et inférieures à 0,5%v de manière générale. De plus, les concentrations en H_2 et CO sont plus importantes alors que la concentration en CO_2 est plus faible que dans la première phase. Les concentrations obtenues dans la deuxième phase sont typiques de la gazéification à l'air en lit fixe co-courant de bois [56].

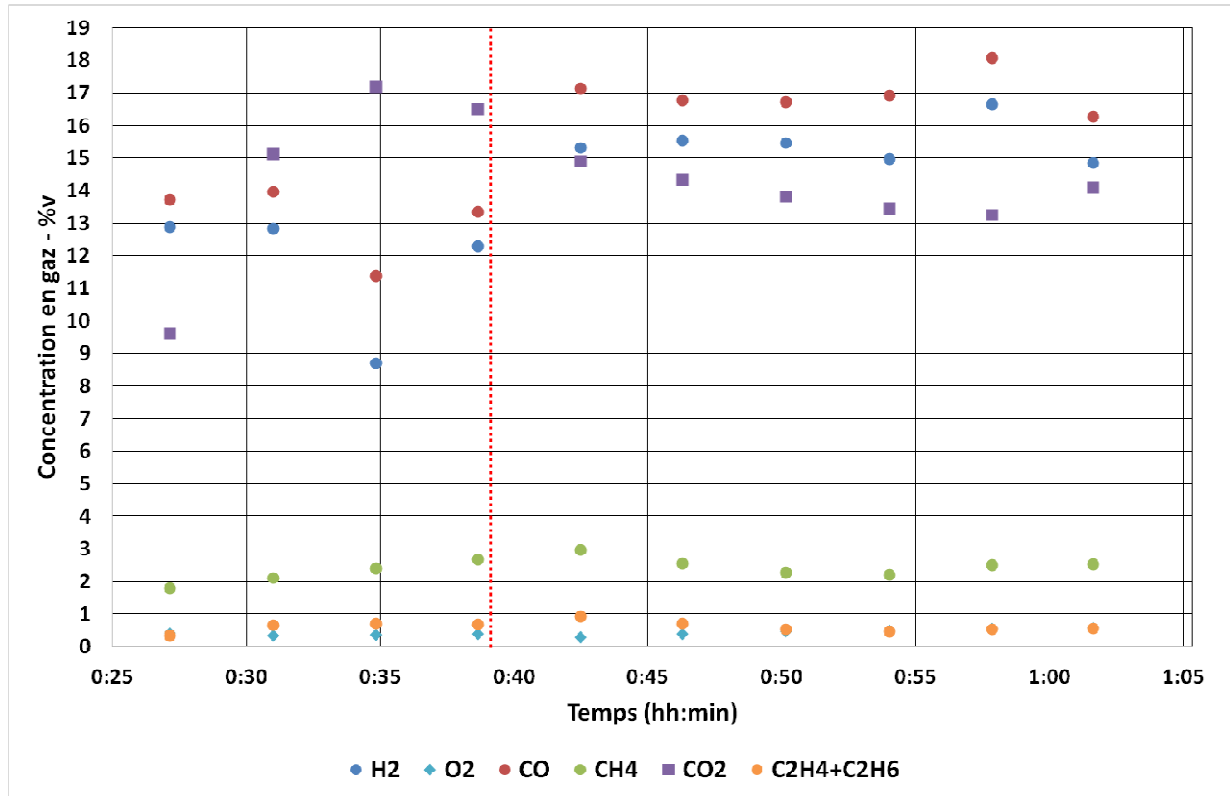


Figure 33: Suivi complet de la composition du syngaz lors du test CSR Bois 1

La stabilité des températures dans le charbon (T9, T8 et T7) explique la stabilité des concentrations du syngaz, ainsi que leurs concentrations plus hautes. L'étape de formation de H_2 et CO est celle de la gazéification du charbon par réaction avec H_2O et CO_2 , à haute température. Des températures stables et hautes dans le charbon permettent une production régulière et importante de syngaz.

En conclusion, on considère que la première phase représente une phase « transitoire » et que la seconde phase est représentative d'une phase « continue », stable. De ce fait, les résultats obtenus lors de cette seconde phase semblent représentatifs d'un fonctionnement à plus grande échelle avec un réacteur de gazéification à l'air en lit fixe co-courant. C'est pourquoi les résultats présentés dans le cadre de la comparaison des performances de gazéification de bois et de CSR sont ceux relatifs à la seconde phase de fonctionnement, la phase « continue ».

5.1.2. Mise en évidence de perturbations : voûtes, bouchons dans la ligne d'échantillonnage

5.1.2.1. Les voûtes

Lors des tests, plusieurs phénomènes ont été rencontrés et ont perturbé de façon plus ou moins marquée les tests et donc les résultats de gazéification. On retrouve ainsi le phénomène de voûte qui se crée dans le réacteur avec du combustible qui n'a pas réagi. Ce phénomène de voûte est apparu pour 2 tests, le test peuplier 2 et le test mélange B 2. Ce phénomène est favorisé par la faible masse volumique du CSR plastique (65 kg/m^3) ainsi que du peuplier (150 kg/m^3). De plus, les particules de peuplier proviennent de la fabrication de cagette, et contiennent de longs morceaux qui augmentent aussi le risque de voûte. Afin de visualiser l'impact que peut avoir une voûte sur les performances de gazéification, nous présentons et détaillons les résultats des tests CSR Bois 1 (sans voûte en Figure 34) et Peuplier 2 (avec voûte en Figure 35). Les impacts se font ressentir principalement sur la composition du syngaz et sur la température dans le réacteur, en particulier nous avons représenté la température moyenne sur le plan situé 5 cm sous l'arrivée d'air.

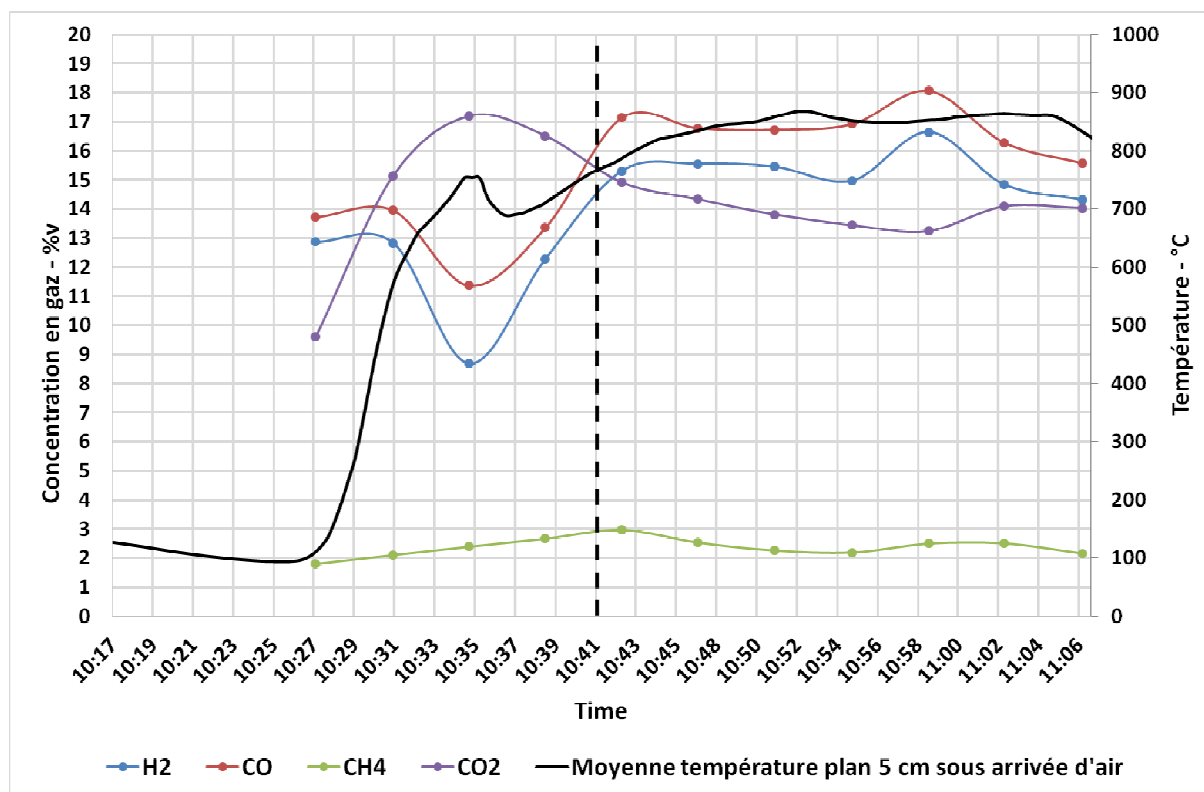


Figure 34: Evolutions des concentrations du syngaz et de la température du réacteur en fonctionnement nominal - cas du test CSR Bois 1

Dans le cas d'un fonctionnement nominal comme pour le CSR Bois 1 (Figure 34), on constate une corrélation entre la température moyenne sous l'arrivée d'air et les concentrations dans le syngaz. Lorsque la température est stable, les concentrations le sont aussi, ce qui est le cas dans la phase « continue ». En revanche dans la phase transitoire, les variations de températures sont accompagnées de variation de concentrations. On remarque que lorsqu'il y a

un pic « rapide » de température (à 10h35 sur la Figure 34), il y a un pic de CO_2 et une chute de CO et H_2 . L'augmentation de température est due à un dégagement de chaleur plus important. La chaleur provenant de la combustion, un excès de chaleur est accompagné de fait d'un excès de CO_2 , produit de combustion.

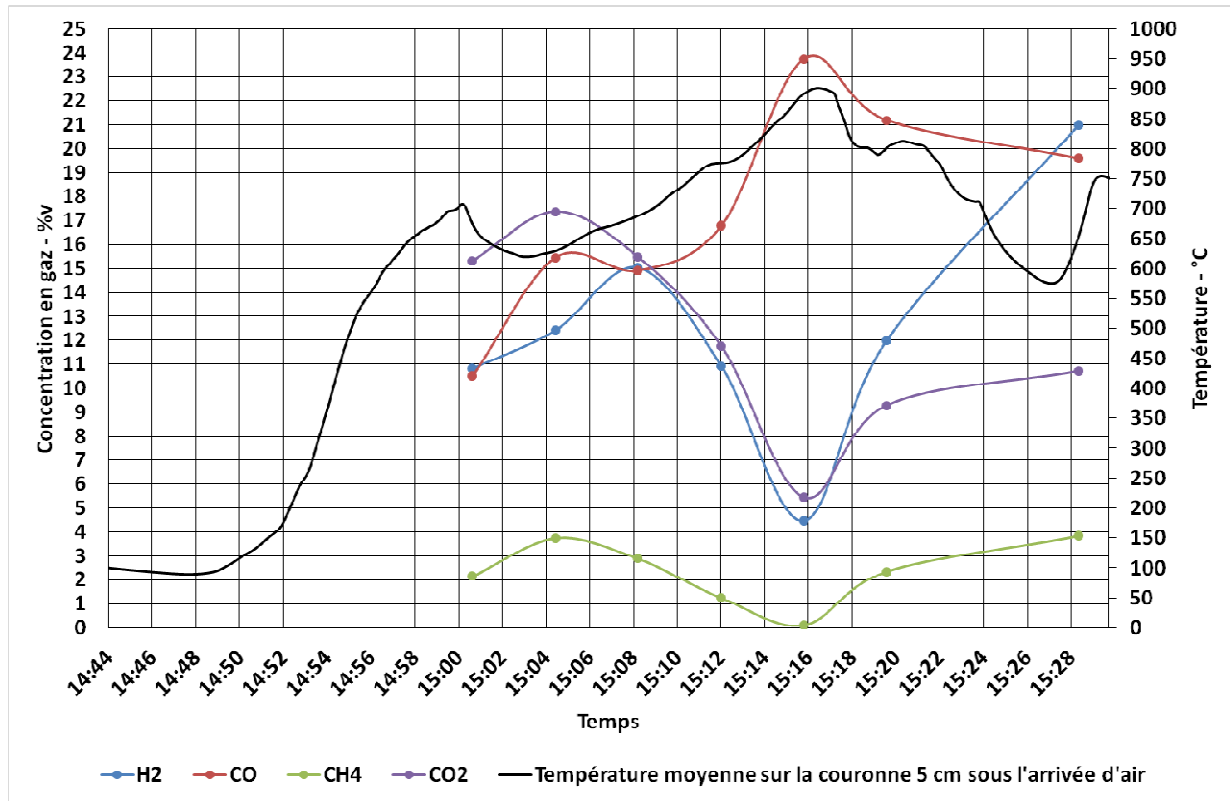


Figure 35: Impact d'une voûte sur la composition du syngaz et la température dans le réacteur - cas du test Peuplier 2

Les voûtes se produisent au-dessus de la zone de combustion, dans la zone de pyrolyse. Les particules de combustibles sont arrangées de telle sorte qu'elles forment un pont suffisamment solide pour empêcher la chute de combustible frais sur la zone de combustion. Le combustible consommé n'étant pas renouvelé par du combustible frais, qui est bloqué par la voûte, cela crée un espace sans matière solide sous la voûte. La chaleur produite au niveau de la zone de combustion est donc de moins en moins absorbée par du solide, mais est directement absorbée par les parois du réacteur, ce qui entraîne de fait une augmentation de la température de la paroi.

De plus, le combustible frais étant retenu, il y a de moins en moins de combustible étant pyrolysé et donc moins de production de vapeurs de pyrolyse. La combustion est donc entretenue principalement avec le charbon situé à l'arrivée d'air. On passe alors d'un fonctionnement en gazéification à l'air de biomasse à de la gazéification à l'air de charbon de bois. Les concentrations du syngaz (à 15h16 sur la Figure 35) sont typiques d'un syngaz obtenu lors de gazéification de charbon de bois [56].

L'explication de cette évolution de concentrations est simple. Le ratio H/C du charbon de bois étant bien plus faible que pour la biomasse, le gaz de combustion du charbon montre un ratio

CO₂/H₂O plus important que celui provenant de la combustion de biomasse. En conséquence c'est la réaction de gazéification consommant du CO₂ (et donc produisant seulement du CO) qui est majoritaire. De plus, la température dans le réacteur étant plus importante (moins de matière pour absorber la chaleur, et le charbon est sec contrairement au bois), les réactions de gazéification sont favorisées (ce qui explique ce haut taux de CO à 24%v et ce bas taux de CO₂ à 5%v).

Les chutes de température un peu avant 15h22 et à 15h24 laissent penser que la voûte a dû se rompre partiellement à ces deux moments. En effet, quand du combustible « froid » tombe sur la zone de combustion, il absorbe de la chaleur (en tant que matière et aussi par séchage et pyrolyse du combustible). Comme des vapeurs de pyrolyses sont à nouveau produites, la combustion produit alors un gaz avec un ratio CO₂/H₂O plus important qu'avec du charbon, ce qui se traduit par une augmentation de la concentration en H₂ (augmentation de la pression partielle de H₂O donc de la part de la réaction consommant H₂O) et de la concentration en CO₂ (baisse de température et baisse de la pression partielle de CO₂ donc diminution de la réaction de consommation de CO₂).

On peut constater qu'à 15h28 sur la Figure 35, la température se re-stabilise autour de 750°C, accompagnée par une concentration du syngaz redevenue typique de la gazéification à l'air en lit fixe co-courant de biomasse [56].

De ce fait, les concentrations moyennes en gaz sont grandement affectées, en particulier cela diminue la concentration en H₂ et CO₂ alors que cela augmente la concentration en CO. Nous avons tout de même choisi de présenter les données relatives aux tests Peuplier 2 et Mélange B 2, mais nous ne les considérerons pas dans les discussions.

Ce phénomène n'est pas nouveau [55], [68] et représente une des principales perturbations rencontrées pendant le fonctionnement du réacteur avec le type lit fixe co-courant. De plus, le réacteur pilote utilisé est plus sujet à la formation de voûte : il dispose d'une instrumentation à des fins de recherches (7 thermocouples insérés de 2cm dans le réacteur, tous les 10cm de hauteur), ainsi qu'une alimentation en air via un tube de 1cm de large occupant tout le diamètre du réacteur. Ces multiples « aspérités » dans le réacteur offrent alors des points d'ancrages solides pour la création de voûtes. En pratique, on peut mettre en place un système de mélange du combustible au-dessus de la zone de combustion [55], [68].

5.1.2.2. Limitations du « Tar Protocol » avec des CSR

L'échantillonnage du syngaz s'est fait en appliquant le « Tar Protocol », comme présenté dans la section 3.3.1.1 page 100. Cet échantillonnage utilise des bulleurs remplis d'isopropanol ainsi que des plongeurs équipés de frittés. Au cours des différents tests qui ont été faits, on a toujours observé un noircissement des frittés, en particulier celui du bulleur n°3 (pour rappel, le premier bulleur se trouvant à -20°C). Cela conduit à penser qu'il y a une accumulation de goudrons et de particules au niveau de ces frittés.

Avec du bois (Peuplier ou CSR Bois), cela n'a pas particulièrement causé de problème.

Cependant avec les mélanges de CSR, on a pu constater des perturbations plus ou moins importantes :

- Avec le Mélange A (Pneu), la perte de charge dans la ligne d'échantillonnage augmentait régulièrement avec le temps, ce qui entraînait une augmentation des entrées d'air sur la ligne d'échantillonnage (au niveau des raccords). Cela explique le taux important de O₂ mesuré dans le syngaz (Table 21).
- Avec le Mélange B (Plastique), le blocage de la ligne s'est à chaque fois produit après seulement quelques minutes de prélèvement de gaz. Par conséquent, une très faible quantité de gaz a pu être échantillonnée et donc une très faible quantité de goudrons a été recueillie, compromettant alors les analyses des teneurs en goudrons. Afin d'obtenir des résultats sur la composition du syngaz, nous avons prélevé du syngaz brut (au niveau du cyclone) à l'aide de sac d'échantillonnage de gaz (Supel Inert Foil) de 0,6L, que nous avons analysés en μ GC-TCD juste après le test, limitant ainsi les problèmes de fuites de syngaz des sacs.
- Pour le mélange C (Boues de STEP), les mêmes observations qu'avec le mélange A ont pu être faites. Du fait de la très fine granulométrie des Boues, on a observé un bouchage progressif au niveau du fritté n°3, augmentant alors petit à petit les teneurs en O₂.

Ces observations montrent des limitations techniques du « Tar Protocol » lors du prélèvement et conditionnement de syngaz issus de combustibles contenant 20%_m de CSR non ligneux. Le « Tar Protocol » a été développé pour le syngaz issus de biomasses. Il semble alors nécessaire d'adapter le Tar Protocol afin de pouvoir traiter des syngaz plus chargés en impuretés telles que des goudrons ou des particules fines.

5.2. Bilans massiques

En gazéification, le but premier est de convertir le combustible solide en combustible gazeux. Cependant, on forme aussi des composés liquides et solides. Les composés appelés ici « condensables » représentent la matière qui est récupérable via le « Tar Protocol », ce qui correspond en grande partie à de l'eau et des goudrons, mais aussi à une faible proportion de fines particules. L'expression de ces bilans se fait en se basant sur la quantité totale en entrée de réacteur, à savoir les masses de combustible et d'air introduites. On retrouve en Figure 36 les bilans globaux pour les deux tests de chaque combustible.

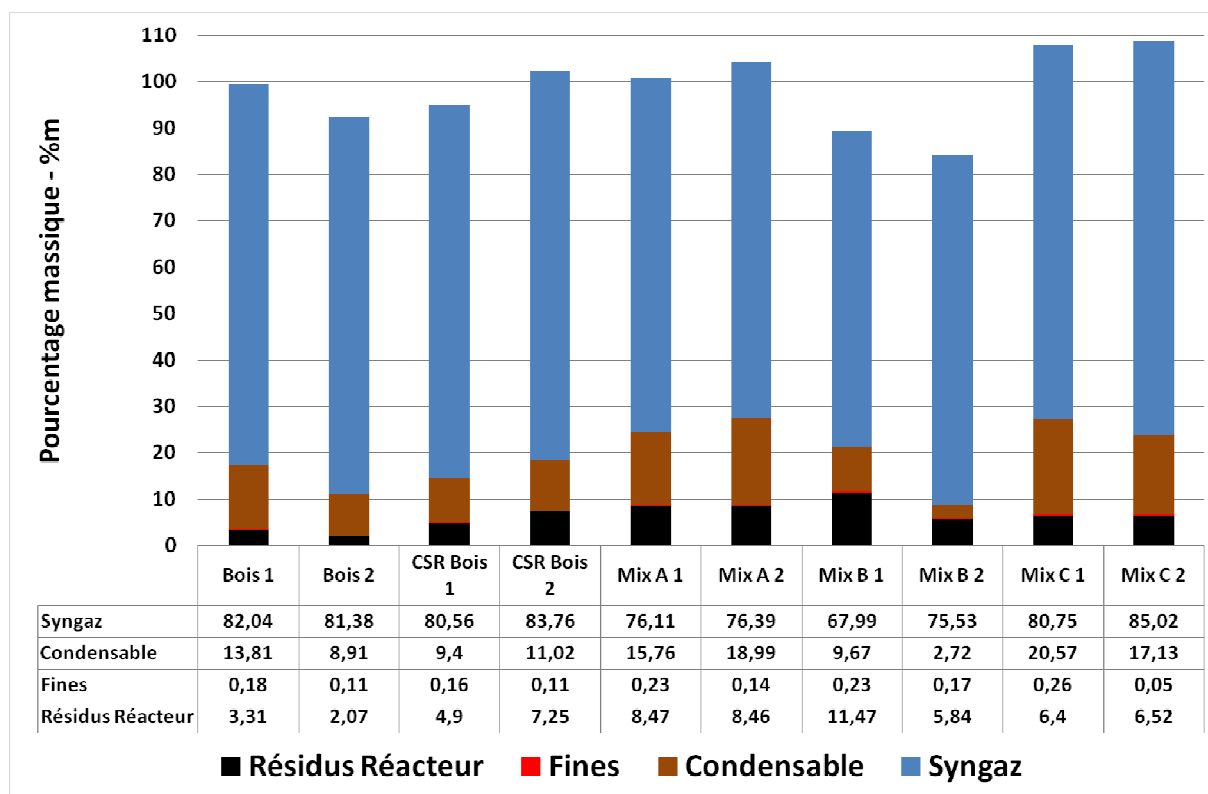


Figure 36: Bilans massiques pour les cinq combustibles étudiés

Premièrement, on peut noter de bonnes cohérences des bilans massiques avec la plupart des combustibles, compte tenu des difficultés expérimentales, avec des taux de quantification des produits en sortie allant de 92 à 109%_m de l'entrée. Les écarts sont un peu plus grands pour le Mélange B en grande partie du aux problèmes d'échantillonnage de syngaz. En effet, la faible quantité de condensable recueillie ne permet pas une quantification correcte de cette fraction.

Pour chaque test, les proportions de fines particules varient entre 0,05 et 0,23%_m de la quantité en entrée. En exprimant ces proportions sur la base du syngaz, cela revient à des concentrations en fines particules comprises entre 0,7 et 3,3 g/Nm³, ce qui est typiquement observé en gazéification de bois à l'air en lit fixe co-courant [56].

En comparaison du Bois, le CSR Bois présente une distribution très similaire. Le syngaz représente 81 à 84%_m de l'entrée (81-82%_m pour le Bois). Les condensables représentent une proportion de 9 à 11%_m (9-14%_m pour le Bois). Le résidu restant représente 5 à 7%_m (2-3%_m pour le Bois).

Etant donné les similarités entre Bois et CSR Bois, les comparaisons avec les mélanges peuvent se faire aussi bien avec l'un ou l'autre combustible.

Le Mélange A montre une distribution modifiée : les proportions des résidus, les fines et les condensables ont augmenté pour atteindre 8%_m, 0,14-0,23%_m et 16-19%_m, respectivement. Dans le même temps, la proportion de syngaz a diminué pour atteindre 76%_m. La légère augmentation de fines particules est probablement due à la présence de noir de carbone dans les pneumatiques, qui est alors relâché lors de la dégradation des parties pneumatiques.

Le Mélange B montre une très faible proportion de condensables due, comme expliqué plus haut, à des problèmes d'échantillonnage du syngaz. Les proportions de résidus sont similaires aux autres mélanges, cependant légèrement supérieure (entre 6 et 11 %m). Les proportions de syngaz sont légèrement inférieures (entre 68 et 76%). En ce qui concerne les condensables, on peut noter que la part non-quantifiée pour le mélange B représente 11 et 15%. En faisant l'hypothèse qu'il s'agit de condensable, on se retrouve alors avec des condensables représentant 21 et 18%, respectivement, ce qui est similaire aux tests avec les mélanges A et C.

Le Mélange C montre une proportion similaire de syngaz (81-85%m) et en résidus (6-7%m), mais une proportion plus importante en condensable (17-21%m). La fine granulométrie de la Boues de STEP peut expliquer l'augmentation de fines collectées pour le test 1.

En conclusion, les bilans sur les produits de gazéification montrent des très bonnes quantifications, avec un bémol pour le cas du Mélange B. Le Bois et le CSR Bois sont similaires sur la base de ce critère. L'ajout de 20%m de CSR contenant des polymères (pneus et plastiques) conduit à augmenter la proportion de condensable et de résidu, aux dépens de la proportion en syngaz. Cela semble traduire une moins bonne conversion du combustible. Les différences de composition entre particules plastiques et de bois conduisent probablement à des comportements différents en gazéification. Cependant, la proportion en syngaz n'a diminué que de 7%m pour le Mélange A et que de 11%m pour le Mélange B. L'ajout de 20%m de Boues de STEP séchées ne montre pas d'effet particulier sur la quantité de syngaz produit, mais la proportion en condensable augmente. En termes de conversion de matière, la gazéification de CSR en lit fixe co-courant montre globalement des résultats assez similaires à l'utilisation de Bois.

5.3. Résultats de gazéification de CSR à l'échelle pilote

Le produit d'intérêt en gazéification est le syngaz, et la détermination de sa composition ainsi que la détermination des performances de conversion sont des critères clés. Les conditions opératoires pour les tests des cinq combustibles ainsi que les analyses de compositions du syngaz et les performances énergétiques sont reportées en Table 21. Afin de permettre une meilleure comparaison, les compositions de syngaz sont exprimées à 0%v d'O₂ dans le syngaz, car nous faisons l'hypothèse est que ce dioxygène provient d'une fuite d'air sur la ligne d'échantillonnage et non du syngaz en lui-même. Cependant les teneurs moyennes en O₂ sont tout de même reportées au début de la section sur le syngaz. On peut noter que pour chaque tests, le ratio équivalent (ou ER) est compris entre 0,20 et 0,29, ce qui confirme le bon fonctionnement en mode gazéification du réacteur pilote.

Table 21: Bilan global des tests de gazéification : Conditions opératoires, Syngaz et performances énergétiques

	Bois		CSR Bois		Mélange A		Mélange B		Mélange C	
Test	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Conditions opératoires										
Combustible - kg	5,94	7,20	8,05	7,60	7,00	8,00	7,50	7,00	5,00	7,53
Air - kg	7,64	10,60	10,42	10,60	8,34	9,91	7,41	10,83	6,56	10,88
ER	0,28	0,29	0,26	0,25	0,23	0,20	0,23	0,28	0,28	0,26
Durée de test - min	33	46	45	46	36	43	32	47	30	50
Débit d'air - L/min	180		180		180		180		170	
Consommation apparente de combustible - kg/h	10,8	9,4	10,7	9,9	11,7	11,2	14,1	8,9	10,0	9,0
PCI combustible - MJ/kg-dry	18,7		18,9		21,2		17,9		18,2	
Puissance entrante - kWth	50,5	43,9	50,9	47,0	63,1	60,4	64,4	40,9	45,2	40,9
Analyses du syngaz										
Teneur moyenne en O ₂ - %v	2,83	0,64	0,48	0,91	1,50	2,96	0,50	1,59	1,30	1,09
Concentration (0% O ₂) - %v										
H ₂	16,9	13,0	15,7	16,5	12,6	15,2	14,9	10,2	11,7	7,9
CO	18,1	19,2	17,2	15,9	15,3	14,4	12,9	13,7	14,8	15,2
CH ₄	2,5	2,4	2,6	2,7	3,4	3,1	3,1	2,3	3,1	3,8
CO ₂	13,9	12,0	14,3	15,1	15,2	14,6	15,4	13,1	16,9	17,9
C ₂ H ₄	0,57	0,52	0,54	0,58	1,09	0,87	1,14	0,62	0,83	0,91
C ₂ H ₆	0,10	0,12	0,07	0,09	0,20	0,16	0,13	0,14	0,20	0,33
N ₂ (par différence)	47,9	52,6	49,7	49,2	52,2	51,6	52,5	59,8	52,4	53,9
PCI syngaz - MJ/Nm ³	5,4	5,1	5,1	5,2	5,3	5,2	5,1	4,1	4,9	4,9
Sortie du procédé										
Débit de syngaz - NL/min	293	267	283	286	269	272	267	235	253	246
Puissance gaz froid - kWth	26	23	24	25	24	24	23	16	21	20
Rendement de Gazéification-(CGE)%	52	52	48	52	38	39	35	39	45	49
Energie Spécifique - kWh/kg-fuel	2,44	2,41	2,26	2,47	2,04	2,12	1,61	1,80	2,05	2,21
Rendement en syngaz - m ³ /kg-fuel	1,63	1,70	1,58	1,73	1,38	1,46	1,14	1,58	1,52	1,63
Teneur en "condensables" - g/m ³	165	159	163	202	243	369	140	67	264	411
Dont eau- g/m ³	154	143	155	178	196	241	n.d.	n.d.	215	n.d.
Dont non-aqueux (par diff) - g/m ³	11	16	8	23	47	128	n.d.	n.d.	49	n.d.

5.3.1. Analyses du gaz de synthèse

Dans cette partie nous nous intéressons au produit principal de la gazéification, le gaz de synthèse.

5.3.1.1. Composition et PCI

En considérant le Bois comme référence, le CSR Bois montre des performances similaires de gazéification, et par conséquent des compositions de gaz similaires. Avec du CSR Bois, les concentrations en H_2 et CO atteignent 15,7-16,5%v et 15,9-17,2%v, respectivement, alors qu'elles sont légèrement supérieures pour le Bois (16,9%v et 18,1%v, respectivement). Les concentrations en CO_2 sont légèrement supérieures avec du CSR Bois (14,3-15,1%v) qu'avec du Bois (13,9%v). Les teneurs en hydrocarbures légers (CH_4 , C_2H_4 and C_2H_6) sont proches pour le CSR Bois et le Bois. En conséquence, les PCI du syngaz sont très proches, valant 5,1 et 5,4 MJ/Nm³ pour le Bois, et valant 5,1 et 5,2 MJ/Nm³ pour le CSR Bois.

Compte tenu des similarités entre Bois et CSR bois, et de plus comme les mélanges de CSR sont constitués à 80% de CSR Bois, les comparaisons avec les mélanges se feront avec les résultats obtenus avec le CSR bois.

Le Mélange A produit un syngaz avec des teneurs légèrement plus faibles en H_2 et CO (12,6-15,2%v et 14,4-15,3%v, respectivement) mais avec des teneurs plus importantes en CH_4 (3,1-3,4%v), en C_2H_4 (0,87 - 1,09%v) et en C_2H_6 (0,16 - 0,20%v). La concentration en CO_2 reste similaire (14,6 - 15,2%v). Ainsi du point de vue du PCI du syngaz, les variations de concentrations se compensent pour donner un PCI de l'ordre de 5,2 - 5,3 MJ/Nm³, similaire au CSR Bois.

Le Mélange B (test 1) produit un syngaz avec des teneurs légèrement plus faibles en H_2 et CO (14,9%v et 12,9%v, respectivement) mais avec des teneurs plus importantes en CH_4 (3,1%v), en C_2H_4 (1,14%v) et en C_2H_6 (0,13%v). La concentration en CO_2 reste similaire (15,4%v). Ainsi du point de vue du PCI du syngaz, les variations de concentrations se compensent pour donner un PCI de 5,1 MJ/m³, similaire au CSR Bois.

Le Mélange C produit un syngaz avec une teneur plus faible en H_2 (7,9 – 11,7%v), légèrement plus faible en CO (14,8 – 15,2%v), mais contrebalancées par des teneurs plus hautes en CH_4 (3,1 – 3,8%v), C_2H_4 (0,83 – 0,91%v) et C_2H_6 (0,20 – 0,33%v). La concentration en CO_2 est plus importante, atteignant 16,9-17,9%v. Ces modifications de composition ont pour conséquence de diminuer légèrement le PCI du syngaz, le ramenant à 4,9 MJ/m³.

Dans le cas des Mélange A et B, les plus fortes valeurs en hydrocarbures semblent s'expliquer par la présence de particules de polymères plastiques (donc d'hydrocarbures). En effet, la dégradation thermique (pyrolyse) des matières plastiques conduit à la formation de plus fortes teneurs en hydrocarbures que pour du bois [69].

Pour le cas du Mélange C, ces plus fortes teneurs en hydrocarbures ne peuvent provenir d'une structure hydrocarbonée. Nous pensons que les faibles teneurs en H_2 sont le résultat d'une réduction de particules de fer au sein du réacteur, consommant alors le gaz (cf chapitre 4 section 4.5 page 217). De plus, les particules de fer présentes dans les boues pourraient jouer le rôle de catalyseur, comme montré par Kastner et al. [70] pour la décomposition du toluène, ou par Nordgreen et al. pour la décomposition du naphthalène [71]. La décomposition de composés tels que le toluène ou le naphthalène pourrait conduire à la formation de plus petites molécules hydrocarbonée comme le CH_4 , ou les C_2 .

5.3.1.2. Rendements

5.3.1.2.1. Conversion énergétique

Le rendement de conversion énergétique par gazéification est défini comme étant le ratio de l'énergie récupérée sous forme chimique dans le syngaz (énergie de combustion) divisée par l'énergie totale entrante dans le procédé. Ainsi si une source extérieure d'énergie est utilisée, elle doit aussi entrer dans le décompte des énergies entrantes du système (e.g. chauffage externe, torche à plasma...). Le terme rendement de conversion est aussi raccourci en CGE pour *Cold Gas Efficiency* en anglais. Faisant partie du bilan énergétique global, les résultats seront présentés ici mais la discussion se fera dans la partie 5.4 de ce chapitre (page 145).

Les 5 combustibles étudiés se répartissent en 3 groupes de CGE :

- Le Bois et le CSR Bois ont des CGE similaires, et de plus les plus hauts, atteignant 52% et 48-52%, respectivement.
- Le Mélange C montre un CGE légèrement inférieur atteignant 45-49%
- Les Mélanges A et B (contenant des polymères) montrent des CGE inférieurs de 38-39% et 35-39%, respectivement

Les Mélanges A et B contiennent des polymères plastiques qui se décomposent différemment par rapport au bois. De plus, ces polymères contiennent moins d'oxygène que le bois, ce qui conduit à « enrichir » le combustible. Concrètement, la demande en oxygène pour une combustion stœchiométrique est plus importante pour des combustibles hydrocarbonés. Ce qui se voit très bien sur les valeurs des ER, valant entre 0,25 et 0,28 pour le Bois, le CSR Bois et le Mélange C (les biomasses), alors qu'il n'est que de 0,2-0,23 pour les Mélanges A et B (avec des hydrocarbures). La conversion de ces combustibles nécessitant plus d'air, il semble qu'une augmentation du débit d'air entrant soit requise pour atteindre de meilleures conversions énergétiques avec les Mélanges A et B.

5.3.1.2.2. Production de syngaz

Les rendements en syngaz sont similaires pour le Bois et le CSR Bois : 1,6-1,7 m³/kg. Les rendements en syngaz qu'on peut trouver dans la littérature sont plutôt de l'ordre de 2,4 m³/kg [56], [60], mais cela peut s'expliquer par le fonctionnement en batch. Ainsi la procédure de test impose l'arrêt du test une fois que le niveau haut du lit de combustible arrive à l'arrivée d'air (où se situe la flamme). Ce qui laisse une quantité de charbon (35 cm de lit environ) qui n'a pas réagi alors qu'il aurait pu en fonctionnement continu. Cette quantité non négligeable (700 à 1200 g) abaisse de fait le rendement en syngaz. Cela dit, comme les compositions de syngaz sont similaires à celles obtenues dans la littérature, on peut raisonnablement penser que le rendement en gaz de ce réacteur peut approcher les 2,4 m³/kg en régime continu.

Les mélanges de CSR ont des rendements en syngaz plus faibles, avec par ordre croissant, le mélange B qui génère entre 1,1 et 1,6 m³/kg, le mélange A qui génère entre 1,4 et 1,5 m³/kg, et le mélange C qui produit entre 1,5 et 1,6 m³/kg. Ces rendements légèrement plus faibles ne sont pas à comparer directement avec les rendements de syngaz à partir de bois. Les mélanges

contiennent 20% de matières complètement différentes à du bois (pneu, plastiques et boues de station d'épuration). Leurs structures n'étant pas ligno-cellulosique, les mécanismes de création de gaz sont différents et conduisent alors *a priori* à des rendements en gaz différents. Les mélanges A et C présentent des rendements en gaz inférieurs de 3 à 15% par rapport aux rendements obtenus avec du Bois ou du CSR Bois (Figure 36). Le mélange B montre une baisse comprise entre 3 et 33%, cette grande variabilité étant due aux problèmes de voûtes qui ont perturbé le bon fonctionnement du procédé de gazéification.

5.3.1.2.3. Energie spécifique du syngaz

Les rendements énergétiques spécifiques sont eux aussi similaires entre Bois et CSR Bois, de l'ordre de 2,4 kWhth/kg-combustible, ce qui donne environ 0,7 kWe/kg-combustible (rendement du moteur/turbine de 30%). Là encore, ces valeurs sont un peu faibles et les rendements énergétiques spécifiques peuvent atteindre 1,3 kWe/kg-combustible [60] lorsque le procédé est maîtrisé (soit environ 3,9 kWhth/kg-combustible).

Les mélanges de CSR ont des rendements énergétiques spécifiques légèrement plus faibles que pour le Bois et le CSR Bois, autour de 2,0 à 2,1 kWhth/kg-combustible pour le mélange A, autour de 1,6 à 1,8 kWhth/kg-combustible pour le mélange B, et autour de 2,1 à 2,2 kWhth/kg-combustible pour le mélange C. Les mélanges A, B et C présentent donc des rendements énergétiques spécifiques inférieurs de 8 à 30% à ceux obtenus avec du Bois ou du CSR Bois.

5.3.2. Analyses des composés condensables

Concernant les teneurs en condensables, les combustibles se répartissent en 3 groupes :

- Le Bois montre la teneur en condensable dans le syngaz la plus basse, allant de 159 à 165 g/m³.
- le CSR Bois montrent une teneur en condensable dans le syngaz légèrement plus grande que le Bois, oscillant autour de 163 et 202 g/m³.
- Les Mélanges A et C montrent les teneurs en condensables les plus hautes, grimant jusqu'à 243-369 g/m³ et 264-411 g/m³, respectivement.

Des problèmes d'échantillonnage lors des tests avec le Mélange B n'ont pas permis de collecter suffisamment de condensable pour permettre une quantification correcte. Par conséquent, la détermination de la teneur en eau n'a pas pu être effectuée non plus.

L'analyse détaillée des condensables du mélange C test 2 n'a pas pu être effectuée en raison de la perte de l'échantillon juste après le test.

Ces condensables représentent un dilemme au niveau de l'utilisation du syngaz. Ces composés sont par définition ceux qui condensent lors d'une baisse de température du syngaz, l'utilisation du syngaz en entrée de moteur se fait alors :

- Soit à « chaud », pour éviter la condensation et bénéficier de l'apport des composés organiques au PCI du syngaz (cf. partie 5.4.1 de ce chapitre page 146). Cela augmente le rendement de conversion de l'unité au détriment d'un remplissage plus faible du moteur, entraînant une perte de puissance disponible.

- Soit à « froid » pour éviter la condensation dans les conduites d'admission et parties mobiles du moteur, ce qui implique de laver le syngaz afin d'éliminer ces condensables. Cela permet de développer plus de puissance avec le moteur par un remplissage moteur plus important, au détriment de la création d'un effluent (ou plusieurs) d'eau et de goudrons qu'il faudra traiter proprement.

Dans la suite nous nous intéressons à la température de condensation de l'eau dans le syngaz, puis dans le mélange air-syngaz. Les données thermodynamiques de l'eau sont bien connues. De plus le terme « goudrons » représente une multitude de composés organiques, et notre objectif n'étant pas l'étude du lavage du syngaz, nous nous sommes arrêtés au cas de l'eau, permettant de mettre en évidence les soucis de condensation dès lors que le syngaz est utilisé « froid ».

5.3.2.1. L'eau

Cette section propose un travail sur les problèmes de condensation de l'eau lors du conditionnement et du mélange du syngaz avec de l'air pour l'utilisation en moteur. Il s'agit d'une partie concernant un aspect technique de l'utilisation du syngaz, laissant de côté pour le moment la gazéification à proprement parler.

Parmi les condensables recueillis dans l'isopropanol, la teneur en eau a été mesurée par la méthode de Karl Fischer. Le volume de gaz échantillonné était à une température de l'ordre de 20°C. Les concentrations en eau sont donc exprimées en g/m³ à 20°C et 101 325 Pa.

Les concentrations en eau dans le syngaz atteignent 143 à 154 g/m³ pour le Bois (90 à 93% du total) et 155 à 178 g/m³ pour le CSR Bois (88 à 95% du total). Pour les mélanges de CSR, la teneur en eau représente 196 à 241 g/m³ pour le mélange A (81 à 65% du total) et 215 g/m³ pour le mélange C (81,5% du total).

Les proportions d'eau dans le syngaz obtenus avec les mélanges de CSR sont plus faibles, ce qui implique une plus grande proportion de « goudrons ». Les propriétés physico-chimiques des pneus et des boues étant complètement différentes du bois, les phénomènes de dégradation thermique sont différents.

A partir des données thermodynamiques de l'équilibre liquide-vapeur de l'eau [72], on peut déterminer l'équation donnant la pression de vapeur saturante (P_{sat}) en fonction de la température (T). Cette dernière est :

$$P_{sat}(kPa) = 1 * 10^{-6} * T(^{\circ}C)^4 - 7 * 10^{-5} * T(^{\circ}C)^3 + 6 * 10^{-3} * T(^{\circ}C)^2 - 315 * 10^{-4} * T(^{\circ}C) + 0,861 \text{ Eq. 5.3-1}$$

A partir de la pression de vapeur saturante (P_{sat}), on peut déterminer la teneur massique en eau à saturation (C_{m-sat}), par l'équation suivante :

$$C_{m-sat} \left(\frac{g}{m^3} \right) = C_{M-sat} \left(\frac{mol}{m^3} \right) * M_{H_2O} \left(\frac{g}{mol} \right)$$

$$C_{m-sat} \left(\frac{g}{m^3} \right) = \frac{P_{sat}(Pa)}{R * T(K)} * M_{H_2O} \left(\frac{g}{mol} \right) C_{m-sat} \left(\frac{g}{m^3} \right)$$

$$C_{m-sat} \left(\frac{g}{m^3} \right) = C_{M-sat} (mol/m^3) * M_{H_2O} (g/mol) = \frac{P_{sat}(Pa)}{R*T(K)} * M_{H_2O} (g/mol) \text{ Eq.}$$

5.3-2

Avec C_m : teneur massique, C_M : teneur molaire, M_{H_2O} : masse molaire de l'eau, R constante des gaz parfait, T : la température et P_{sat} : la pression de vapeur saturante.

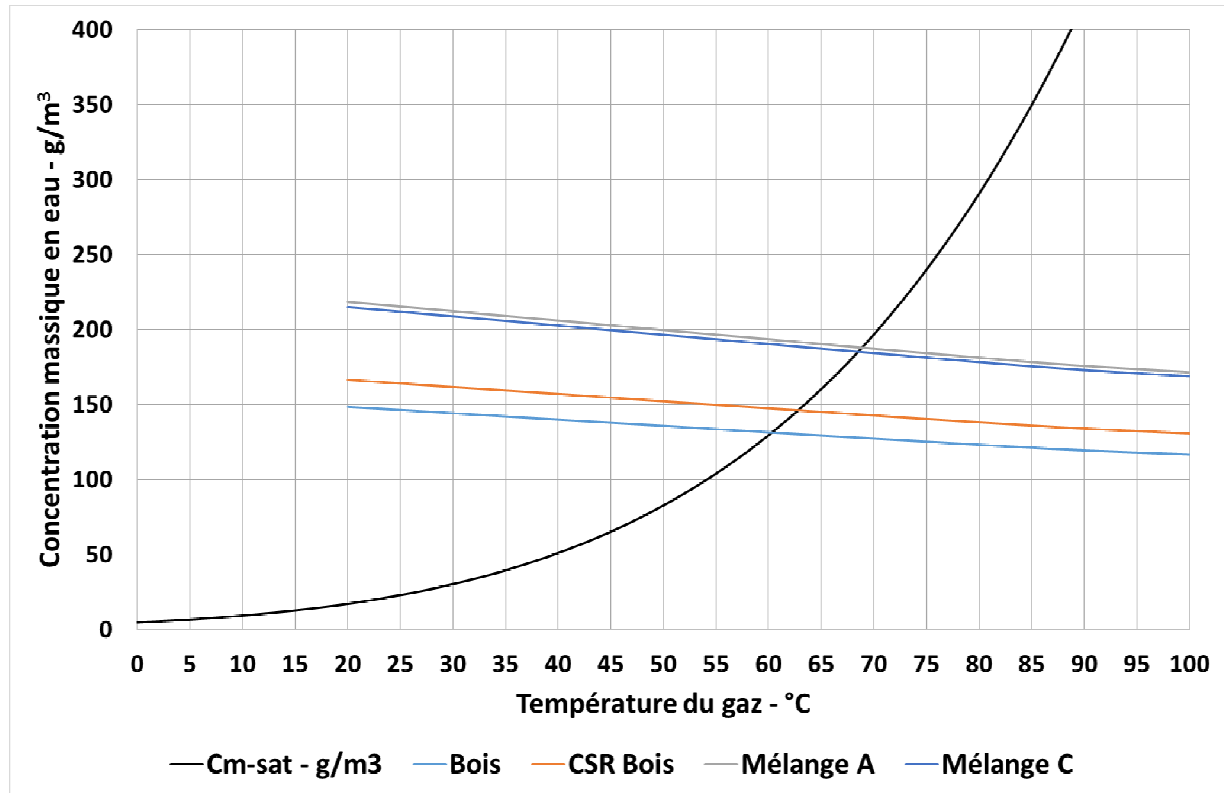


Figure 37: Concentration massique saturante en eau en fonction de la température et concentrations en eau dans le syngaz recalculées à température donnée pour 4 combustibles

Sur la Figure 37, la courbe noire représente la concentration saturante, exprimées en g/m^3 à 101 325 Pa et à la température considérée. Ainsi par exemple, lorsque la température atteint 70°C et que de l'eau commence à condenser, cela signifie que la concentration en eau dans le gaz est d'environ 200 g/m^3 à 70°C et 101 325 Pa.

Nous avons représenté les teneurs en eau pour les 4 mélanges dont la valeur à 20°C est connue. En considérant l'expansion volumique d'un gaz due à l'augmentation de température, la teneur massique en eau par volume de syngaz diminue donc avec l'augmentation de température. Le croisement entre les courbes de chaque combustible avec la courbe noire permet de déterminer à quelle température l'eau commence à condenser.

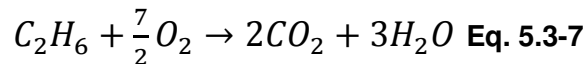
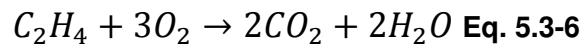
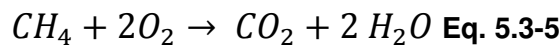
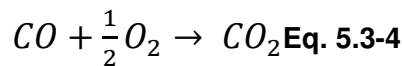
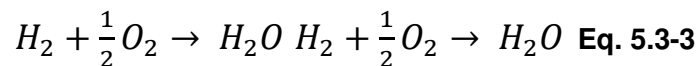
Ce qui donne une température de condensation de l'eau de 60°C pour le syngaz de Bois, 63°C pour le syngaz de CSR Bois, 69°C pour le syngaz de Mélange A et 68°C pour le syngaz de mélange C.

Dans le cas d'une utilisation du syngaz en production d'énergie par combustion en moteur, on dilue le syngaz avec de l'air afin d'obtenir un mélange stœchiométrique, dans un ratio molaire

air/syngaz de l'ordre de 0,9-1,1, cette dilution entraîne donc une division des concentrations par un facteur proche de 2. L'air au moment du mélange étant le plus souvent à température ambiante (T_{amb} comprise entre 15 et 25°C). Le syngaz est refroidi pour éliminer les goudrons mais la température en sortie de « lavage » peut alors varier suivant le procédé utilisé. Sachant que plus le mélange air/syngaz est froid, plus le remplissage du moteur est important, ce qui conduit à de meilleures performances du moteur. De ce fait il y a un intérêt à refroidir le syngaz. On peut alors refroidir le syngaz avant le mélange avec l'air et/ou refroidir le syngaz lors du mélange avec l'air avant combustion. Or lors du mélange air/syngaz avec un air plus froid, on observe alors deux phénomènes antagonistes :

1. La dilution des concentrations par un facteur proche de 2 abaisse les températures de condensations de chaque espèce, et diminue le point de condensation
2. L'abaissement de température tend à favoriser la condensation

Nous allons d'abord présenter l'impact de la dilution sur les teneurs en eau pour chaque syngaz. Le syngaz est composé de gaz combustibles qui ont besoin de dioxygène pour être brûlés en moteur. Nous avons mesurés les teneurs en H_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 et C_2H_6 . Les réactions de combustions complètes pour chaque gaz sont reportées ci-dessous :



Ainsi à partir de ces équations, on peut déterminer la quantité totale de dioxygène nécessaire pour une combustion stœchiométrique :

$$n_{O_2}^{stoech} = \frac{1}{2}n_{H_2} + \frac{1}{2}n_{CO} + 2n_{CH_4} + 2n_{C_2H_4} + \frac{7}{2}n_{C_2H_6} \quad \text{Eq. 5.3-8}$$

En tenant compte de la teneur en dioxygène dans l'air de 21%v, on obtient alors la quantité d'air pour une combustion stœchiométrique :

$$n_{air}^{stoech} = \frac{n_{O_2}^{stoech}}{0,21} \quad \text{Eq. 5.3-9}$$

Ce qui s'exprime alors en mol-air/mol-syngaz. On peut alors calculer ces ratios pour chaque test de cette étude (Table 22):

Table 22: Ratio molaire air/syngaz pour chaque combustible

Combustible	Bois		CSR Bois		Mélange A		Mélange B		Mélange C	
Test	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Ratio molaire air/syngaz – mol/mol	1,17	1,09	1,12	1,13	1,18	1,15	1,14	0,90	1,08	1,10

Expérimentalement, les ratios varient donc entre 0,9 et 1,18 mol-air/mol-syngaz. En pratique, on utilise les ratios volumiques plutôt que molaire, or ces ratios volumiques dépendent de la température d'entrée du syngaz avant mélange, comme représenté en Figure 38 ($T_{\text{air}} \text{ référence} = 20^\circ\text{C}$). Logiquement, on retrouve une égalité entre ratio molaire et volumique pour une température de syngaz de 20°C . Mais pour un ratio molaire air/syngaz de 1, si le syngaz entre à 100°C , le ratio volumique n'est que de $0,78 \text{ m}^3\text{-air/m}^3\text{-syngaz}$.

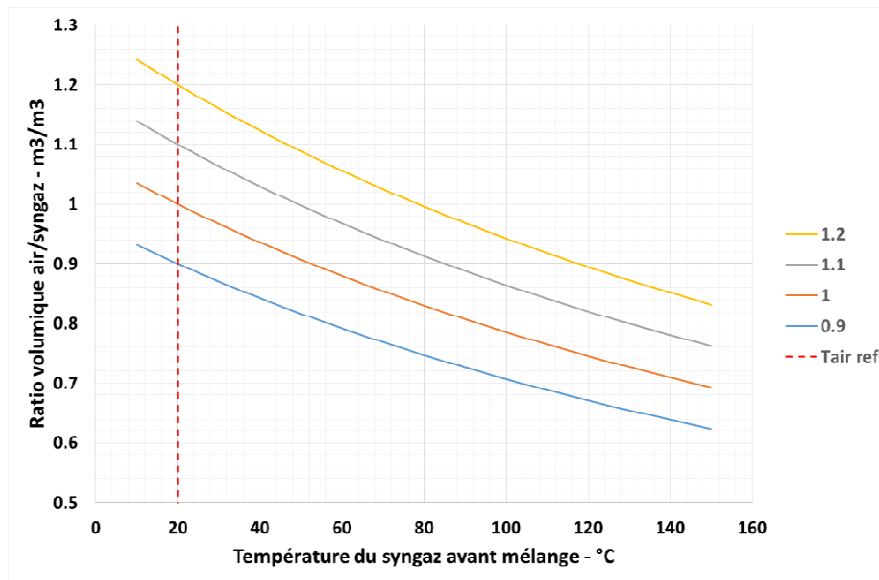


Figure 38: Dépendance des ratios volumiques air/syngaz en fonction de la température d'entrée du syngaz

Pour simplifier les calculs, nous pouvons segmenter l'étape de mélange en une première étape de refroidissement du syngaz d'une température donnée (T_{chaude}) à la température ambiante (T_{amb}), puis effectuer le mélange air/syngaz à température ambiante, et enfin réchauffer le mélange avec la même quantité de chaleur extraite lors de refroidissement du syngaz, faisant monter la température du mélange à T_{mix} . On retrouve en Figure 39 la schématisation de du mélange.

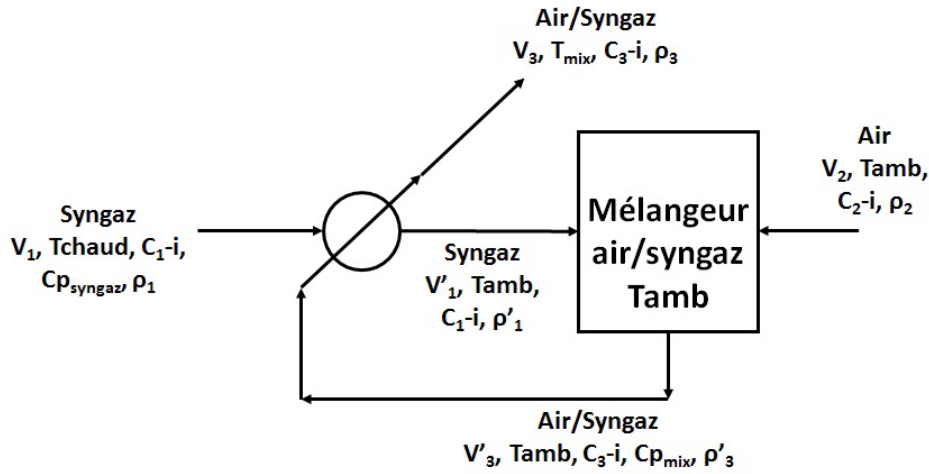


Figure 39: Modélisation du mélangeur air/syngaz

Le bilan massique sur le mélangeur s'écrit (comme la température est fixée à Tamb):

$$\dot{m}_1 + \dot{m}_2 = \dot{m}'_3 \quad \text{Eq. 5.3-10}$$

On peut exprimer \dot{m}_2 en fonction de \dot{m}_1 :

$$\dot{m}_2 = \alpha_m * \dot{m}_1 \quad \text{et } \alpha_m: \text{ratio massique air/syngaz} \quad \text{Eq. 5.3-11}$$

Avec :

$$\alpha_m = \alpha_n * \frac{\rho_{air}(20^\circ C)}{\rho_{syngaz}(20^\circ C)} \quad \text{et } \alpha_n: \text{ratio volumique } \frac{air}{syngaz} (20^\circ C) \quad \text{Eq. 5.3-12}$$

Soit :

$$\dot{m}'_3 = \dot{m}_1 + \alpha_m * \dot{m}_1 = \dot{m}_1 * (1 + \alpha_m) \quad \text{Eq. 5.3-13}$$

Le bilan énergétique entre refroidissement du syngaz et réchauffement du mélange peut s'écrire :

$$\dot{m}_{syngaz} * C_{p-syngaz} * \Delta T_{syngaz} = \dot{m}_{mix} * C_{p-mix} * \Delta T_{mix} \quad \text{Eq. 5.3-14}$$

$$\dot{m}_1 * C_{p-syngaz} * (T_{chaud} - T_{amb}) = \dot{m}_3 * C_{p-mix} * (T_{mix} - T_{amb}) \quad \text{Eq. 5.3-15}$$

Soit en isolant $(T_{mix} - T_{amb})$:

$$(T_{mix} - T_{amb}) = \frac{\dot{m}_1}{\dot{m}_3} * \frac{C_{p-syngaz}}{C_{p-mix}} * (T_{chaud} - T_{amb}) = \frac{1}{1 + \alpha_m} * \frac{C_{p-syngaz}}{C_{p-mix}} * (T_{chaud} - T_{amb}) \quad \text{Eq. 5.3-16}$$

Soit finalement :

$$T_{mix} = T_{amb} + \frac{1}{1+\alpha_m} * \frac{c_{p-syngaz}}{c_{p-mix}} * (T_{chaud} - T_{amb}) \quad \text{Eq. 5.3-17}$$

Cette dernière équation nous montre bien la dépendance de la température du mélange (T_{mix}) en fonction de la température d'entrée du syngaz dans le mélangeur (T_{chaud}).

La dilution qui se produit entraîne donc une diminution des concentrations de la teneur en eau dans le mélange. En reprenant les ratios molaires air/syngaz, on peut alors recalculer les teneurs massiques en eau dans le mélange (à 20°C), puis les recalculer en fonction de la température du mélange de la même manière que précédemment (Figure 40).

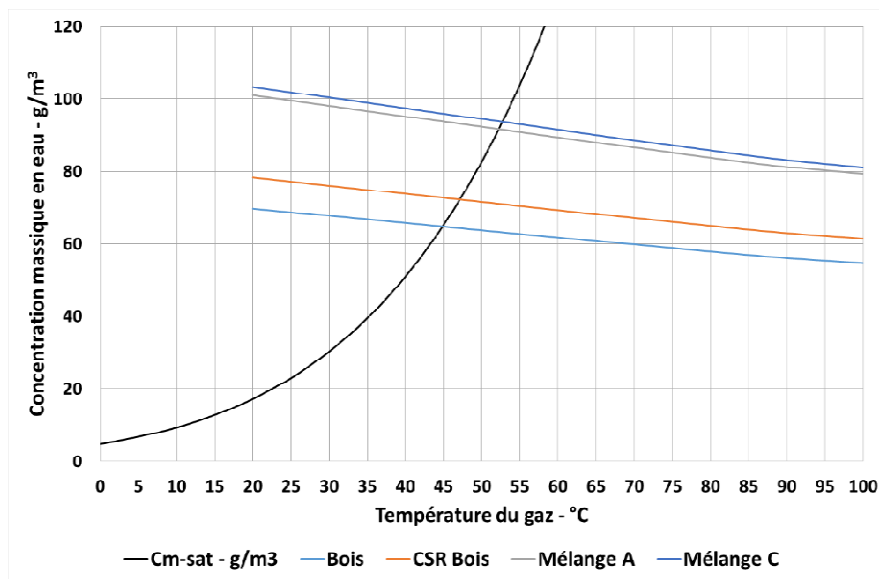


Figure 40 : Concentration massique saturante en eau en fonction de la température et concentrations en eau dans le mélange air/syngaz recalculées à température données pour 4 combustibles

On obtient alors la température pour laquelle l'eau condense dans le mélange air-syngaz. Dans le cas du Bois, l'eau condense quand le mélange atteint la température de 45°C. Pour le CSR Bois, la température de condensation de l'eau dans le mélange est de 47°C. Elle augmente pour atteindre 53°C dans le cas du Mélange A et 52°C pour le Mélange C.

On peut alors montrer qu'il existe un domaine de température pour lequel l'eau ne condense pas dans le syngaz, mais que lors du mélange air/syngaz, la température finale est inférieure à la température de condensation. Ce qui implique alors une condensation dans les conduites d'admission du moteur. Les gammes de températures sont reportées dans la Table 23. La méthode de détermination de ces gammes de températures est montrée à titre d'exemple pour le Bois sur la Figure 41.

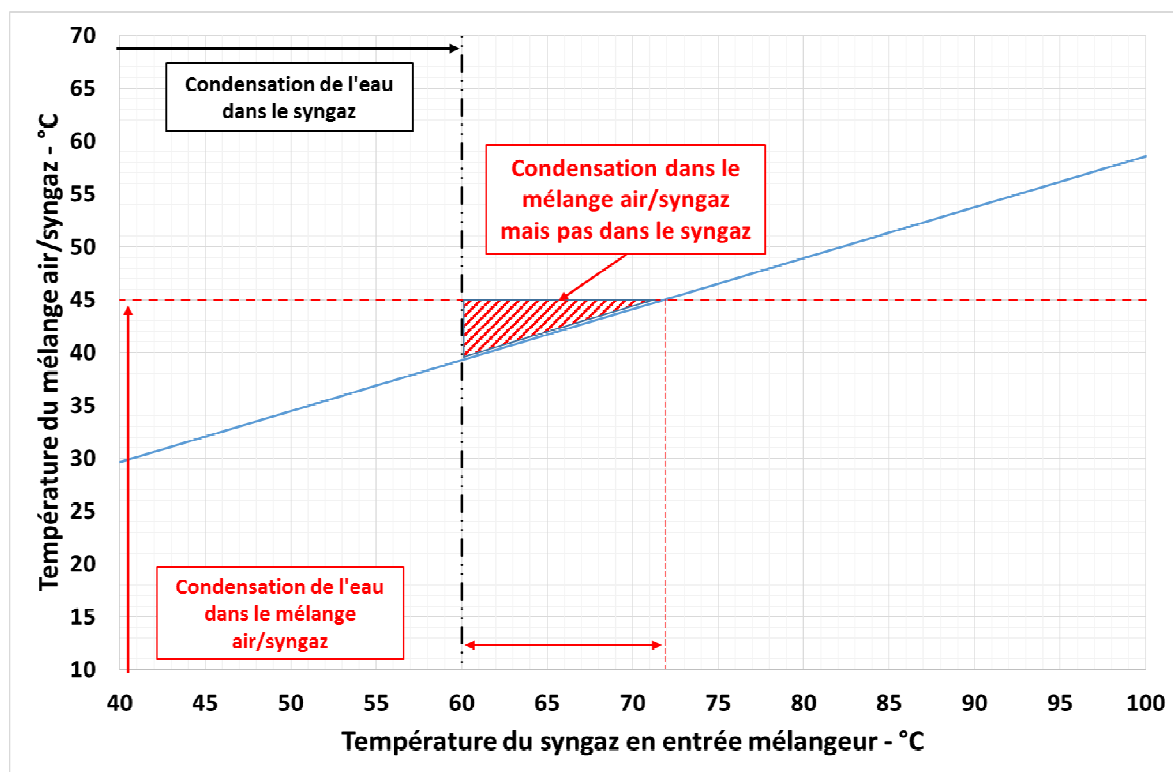


Figure 41 : Détermination de la gamme de température critique de condensation de l'eau - cas du Bois

On observe alors une gamme de température similaire pour le Bois et le CSR Bois (comme les teneurs en eau sont comparables), et une gamme similaire pour les mélanges A et C. De plus, on peut aussi voir que la largeur des gammes pour le Bois et le CSR Bois est de 12-13°C alors que la largeur pour les mélanges A et C est de 17-20°C.

Table 23 : Gamme de température du syngaz où l'eau ne condense pas dans le syngaz mais dans le mélange air/syngaz

Combustible	T Basse - °C	T Haute - °C	delta T - °C
Bois	60	72	12
CSR Bois	63	76	13
Mélange A	69	89	20
Mélange B	-	-	-
Mélange C	68	85	17

Les températures de condensation plus hautes dans le cas des Mélanges de CSR impliquent en pratique que la condensation de l'eau peut se produire de façon « prématurée » dans l'installation, à un endroit où l'eau dans le syngaz de Bois n'aurait pas condensée.

On a schématisé sur la Figure 42 le refroidissement du syngaz issu de Bois à 55, 30 et 5°C puis sont mélangé avec l'air, en suivant la modélisation décrite en Figure 39 :

- a) le syngaz est refroidi jusqu'à atteindre la température de condensation de l'eau
- b) le syngaz est refroidi jusqu'à 55, 30 ou 5°C, en suivant la courbe de saturation de l'eau
- c) le syngaz subit un échange de chaleur pour atteindre T_{amb}
- d) le syngaz est mélangé avec l'air à T_{amb} , ce qui entraîne une division de la concentration en eau dans le mélange
- e) le mélange air-syngaz subit un échange de chaleur, recevant l'opposée de la chaleur donnée par le syngaz en c

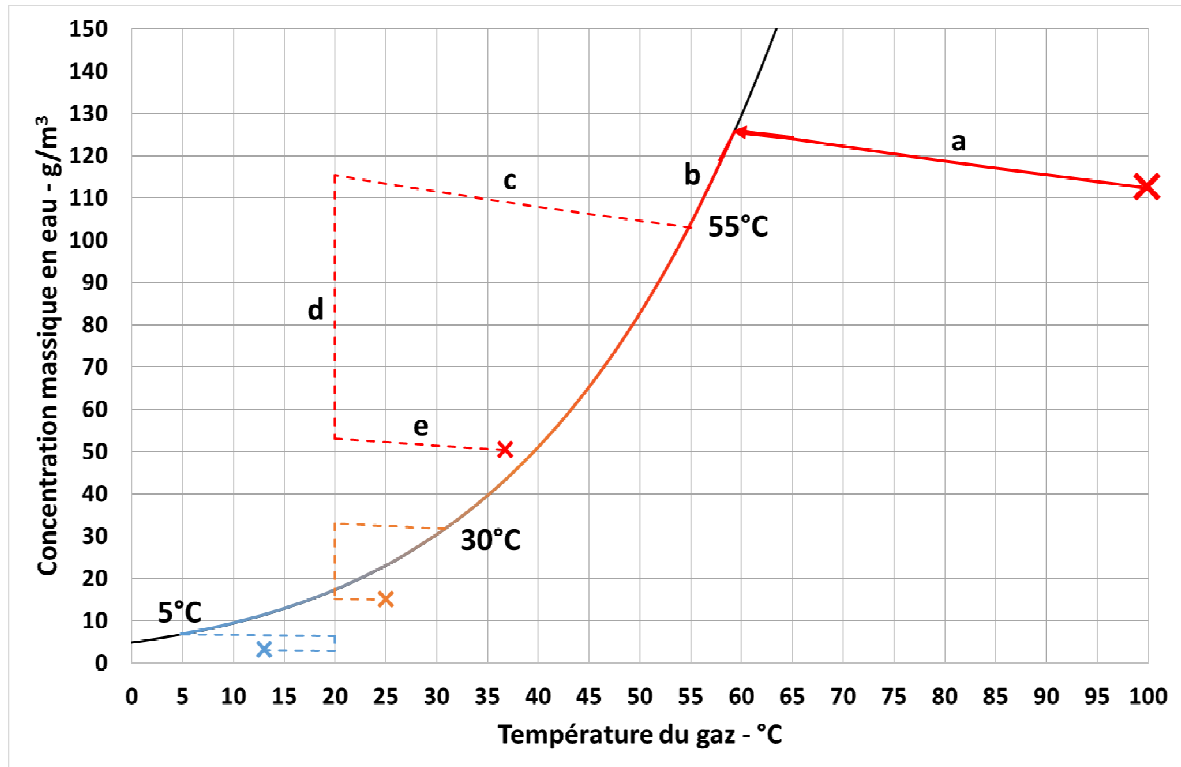


Figure 42 : Schématisation du mélange air-syngaz - cas où le syngaz est refroidi à 55°C, 30°C et 5°C avant mélange

Dans le cas où le syngaz est refroidi à 55°C, on a une condensation partielle de l'eau. Puis lors du mélange avec l'air, on constate que le mélange final se trouve dans le domaine où l'eau condense.

Dans le cas où le syngaz est refroidi à 30°C avant le mélange avec l'air, on constate que le mélange se trouve dans la zone où il n'y a pas condensation. Cependant, en pratique le mélange peut localement se trouver en excès d'air ce qui entraîne un point plus froid, pouvant mener à la condensation localement d'eau.

Dans le cas où le syngaz est refroidi jusqu'à 5°C, on constate que lors du mélange avec l'air le point final se trouve dans la zone où il n'y a pas condensation. De plus, en pratique il ne peut exister localement que des points plus chauds que le syngaz, empêchant alors toute condensation.

Cependant l'utilisation d'un groupe froid demande de l'énergie pour fonctionner, ce qui diminue la puissance nette fournie par l'unité. On crée aussi un nouvel effluent de condensables qu'il faudra alors traiter.

On peut aussi réchauffer l'air avant le mélange de telle sorte que lors du mélange air-syngaz, la température finale soit supérieure à la température de condensation de l'eau dans le mélange (soit 45°C pour le cas du mélange air-syngaz issu de Bois). En pratique on peut utiliser les gaz d'échappement du moteur ou l'eau de refroidissement du moteur comme fluides chauds dans un échangeur de chaleur.

Un dernier cas de figure, souvent peu considéré serait d'utiliser le syngaz à chaud et ainsi de conserver les composés condensables dans le syngaz. Il n'y aurait alors pas de création d'effluent à traiter, et en parallèle les condensables combustibles ajouteraient leurs pouvoirs calorifiques à l'ensemble, améliorant le PCI du syngaz et donc le rendement de l'unité (par amélioration du CGE). Ceci dit, cela se fait au détriment des performances de remplissage du moteur, et cela réduit donc la puissance que peut fournir le moteur.

Cette réflexion porte sur l'eau seule, mais les condensables contiennent une grande quantité de composés organiques (cf chapitre 4). On obtient alors les mêmes conclusions avec les autres composés, sauf que les propriétés thermodynamiques de chaque composé sont différentes de celles de l'eau (cf Figure 43), ce qui implique des différences dans les températures de condensation.

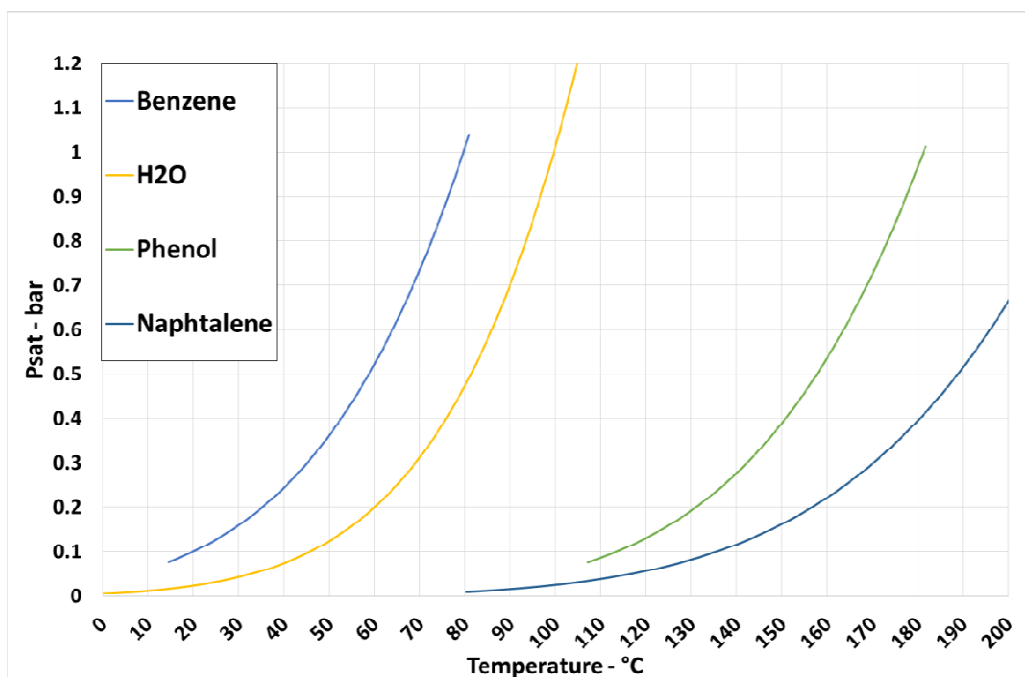


Figure 43 : Pression de vapeur saturante pour le benzène, l'eau, le phénol et le naphthalène (source : webbook.nist.gov)

Le choix entre l'une ou l'autre des solutions dépendra donc de la diminution de puissance nette subie, ainsi que de la disponibilité des équipements (e.g. groupe froid). Un aspect à ne pas négliger non plus est la gestion de l'effluent de condensables, qui contient non seulement de

l'eau mais aussi des composés organiques toxiques pour l'Homme ou l'environnement tels que des phénols, du benzène, du toluène...

5.3.2.2. *Goudrons gravimétriques*

Le contenu en « goudrons » (aussi appelé goudrons « gravimétrique ») atteint 11 à 16 g/m³ pour le Bois et 8 à 23g/m³ pour le CSR Bois. Ces teneurs en goudrons sont très hautes en comparaison des teneurs reportées dans la littérature pour du syngaz issus de gazéification lit fixe co-courant de bois. Typiquement le syngaz brut contient de l'ordre de 1 g/m³ en lit fixe co-courant [54], [73]. Cependant cette valeur correspond à un bon fonctionnement d'un réacteur correctement dimensionné. Un réacteur correctement dimensionné peut tout de même produire une plus grande teneur de goudrons si le bois est trop humide (>20%*m*), ou si la charge sur le réacteur est trop faible, ainsi des teneurs allant jusqu'à 5 g/m³ sont reportées expérimentalement avec de « bons » réacteurs [54].

La teneur en « goudrons » du mélange A est comprise entre 47 et 128 g/m³ sur les 2 tests. Pour le mélange C, la teneur en « goudrons » pour le test 1 est de 49 g/m³, ce qui est similaire au test 1 du mélange A. L'ajout de 20%*m* de pneus ou de boues séchées augmente donc considérablement la teneur en « goudrons » par rapport au Bois ou au CSR Bois.

Une analyse détaillée ainsi qu'une quantification des différents types de composés retrouvés dans les goudrons sont présentées au chapitre 4.

5.3.3. **Analyse des solides résiduels : pièces métalliques, fines et charbons,**

Après les tests de gazéification, les fines particules sont récupérées sous le cyclone et les résidus non converti extraits du réacteur et récupérés sous le réacteur dans un seau. Différentes pièces métalliques ont été retrouvées dans les charbons issus de CSR.

5.3.3.1. *Pièces métalliques*

La majeure partie des morceaux métalliques dans le CSR Bois (serrures, cornière métallique) a été enlevée au moment du tri manuel avant l'envoi des échantillons de CSR Bois à l'unité de recherche BioWooEB. Cependant, certains morceaux de bois présentaient des clous et vis présents dans la matrice de bois. Les morceaux de pneus sont issus d'un broyage grossier de pneus, qui contiennent une structure métallique. On retrouve donc des fils métalliques inclus dans la matrice des morceaux de pneus. Le CSR plastique contient des emballages avec un revêtement métallique (aluminium) typique des emballages multicouches. On retrouve aussi de fin morceaux de cuivre (expliquant cette haute teneur en cuivre dans le CSR plastique). La boue de station d'épuration ne contient pas de morceau métallique apparent, cependant la teneur en fer dans les boues atteint 7,7%*m*. Ce fer provient du traitement de floculation appliqué pour améliorer la décantation des boues, avec l'ajout de chlorure ferrique (FeCl₃) dans l'eau.

Lors des tests de gazéification, aucun problème n'est survenu à cause de ces pièces métalliques. Certaines pièces métalliques ont été récupérés partiellement fondus, d'autres ayant toujours une forme permettant leur identification (clou, vis).

Dans le résidu issu du mélange A, on retrouve les fils de fer intacts et libres de matrice de charbon (Figure 44). Ces fils sont facilement séparables du charbon à l'aide d'un convoyeur magnétique. La teneur en fils de fer atteint environ 12%_m du résidu, ce qui représente 0,96%_m de la quantité totale de l'entrée (pour rappel le résidu représente 8%_m de l'entrée dans le bilan matière).



Figure 44 : Fils métalliques retrouvés dans le charbon du Mélange A

Dans le résidu issu du mélange C, de nombreuses petites billes visibles à l'œil nu ont été retrouvées avec des tailles allant de 5mm jusqu'à moins de 0,5mm (Figure 45). Ces billes sont attirées par un aimant, ce qui laisse penser à une forte teneur en fer. Une analyse plus détaillée de ces billes est faite au chapitre 4 section 4.5 page 217.



Figure 45 : Billes retrouvées dans le charbon issu du mélange C – unité en cm

5.3.3.2. Les résidus

Dans cette partie sont présentées les analyses relatives aux résidus de gazéification. Les analyses concernant les polluants dans les résidus se trouvent au chapitre 4 section 4.4.2 page 212.

5.3.3.2.1. Analyses chimiques

Les analyses immédiates et C-H-N des résidus sont reportées dans le Table 24.

Table 24 : Analyses chimiques des résidus après gazéification

Combustible initial	Bois		CSR Bois		Mélange A		Mélange B		Mélange C	
Test n°	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Humidité - %m	1,6	1,8	0,5	1,0	2,8	0,9	4,2	0,6	9,2	0,4
Matière Volatile - %m-sec	4,4	4,1	3,2	3,4	1,6	2,9	6,3	4,0	5,2	3,9
Cendres - %m-sec	4,5	8,9	5,4	12,6	31,3	24,9	18,6	31,6	16,7	41,6
Carbone Fixe - %m-sec (diff)	91,1	87,0	91,4	84,0	67,1	72,2	75,1	64,4	78,1	54,5
C - %m-sec	88,9	87,8	87,5	84,4	71,2	74,1	76,6	71,3	77,3	57,0
H - %m-sec	1,13	0,79	1,22	0,90	0,56	0,67	1,16	0,88	0,92	0,83
N - %m-sec	0,48	0,47	1,52	1,02	1,27	0,68	0,98	0,98	1,31	1,45

Les teneurs en volatiles des résidus sont très faibles, entre 1,6 et 6,3%m-sec ce qui confirme de bonnes conditions de gazéification étant donné que le but de ce type de réacteur est de produire

du charbon *in-situ* à partir de biomasse (en partie haute du réacteur), qui sera ensuite converti en syngaz (partie basse du réacteur).

La teneur en cendres est similaire pour le résidu issu du Bois et issu de CSR Bois entre 4 et 12%_{m-sec}. Pour les résidus issus de mélanges de CSR, les teneurs en cendres sont logiquement plus importantes, étant donné les teneurs en cendres plus importantes des combustibles initiaux. Le résidu issu du mélange A montre des teneurs en cendres comprises entre 24,9 et 31,3%_{m-sec}, dont une teneur de 12%_m de fils de fer (séparables par convoyeur magnétique). Le résidu issu du Mélange B montre une teneur en cendres de 18,6 à 31,6%_{m-sec}, similaire au résidu issu du Mélange C avec des teneurs en cendres comprises entre 16,7 et 41,6%_{m-sec}. Aucun mâchefer n'a été retrouvé dans les résidus, à l'exception des billes métalliques retrouvées dans le résidu issu du mélange C.

Les teneurs en carbone dans le résidu de Bois et de CSR Bois sont très proches, autour de 86-88%_{m-sec}, alors que les résidus des mélanges montrent de teneurs plus basses de l'ordre de 71-74%_{m-sec} pour le Mélange A, 71-76%_{m-sec} pour le Mélange B, et 57 à 77%_{m-sec} pour le Mélange C. Les fortes teneurs en carbones des résidus, qui auraient dû être convertis en CO et H₂, expliquent les plus faibles CGE obtenus dans cette étude. Dans l'absolu, les hautes teneurs en carbone suggèrent une possible réutilisation du résidu en gazéification. Cependant, un haut taux de cendres peut engendrer la formation de mâchefers [56], qui peuvent alors poser des problèmes d'agglomération des cendres dans le réacteur, voire de bouchage complet.

La teneur en azote dans le résidu de Bois est de l'ordre de 0,5%_{m-sec}, ce qui est plus important que dans le combustible initial (0,1%_{m-sec}). Les teneurs en azote dans les résidus issus de CSR sont plus importantes que pour le résidu de Bois, mais ces teneurs sont plus faibles que dans les combustibles initiaux. Le résidu issu de CSR Bois contient de 1,0 à 1,5 %_{m-sec} d'azote, le résidu issu du Mélange A contient entre 0,7 et 1,3 %_{m-sec} d'azote, le résidu issu du Mélange B contient 1,0%_{m-sec} d'azote et le résidu issu du Mélange C contient entre 1,3 et 1,5%_{m-sec} d'azote. Ces hautes teneurs en azote peuvent laisser imaginer une réutilisation de ces résidus en amendement des sols, à conditions que des analyses plus poussées permettent de confirmer leurs innocuités, en particulier les teneurs en métaux lourds et leur capacité à être lixivié. Cependant, comme ces résidus proviennent de déchets, leur statut est *a priori* celui de déchets aussi. Ce point limite voire bloque complètement toute possibilité de réutilisation, et impose aujourd'hui un traitement par enfouissement.

5.3.3.2.2. Analyses physiques

Les résidus restants ont été tamisés pour déterminer leurs distributions granulométriques (Figure 46).

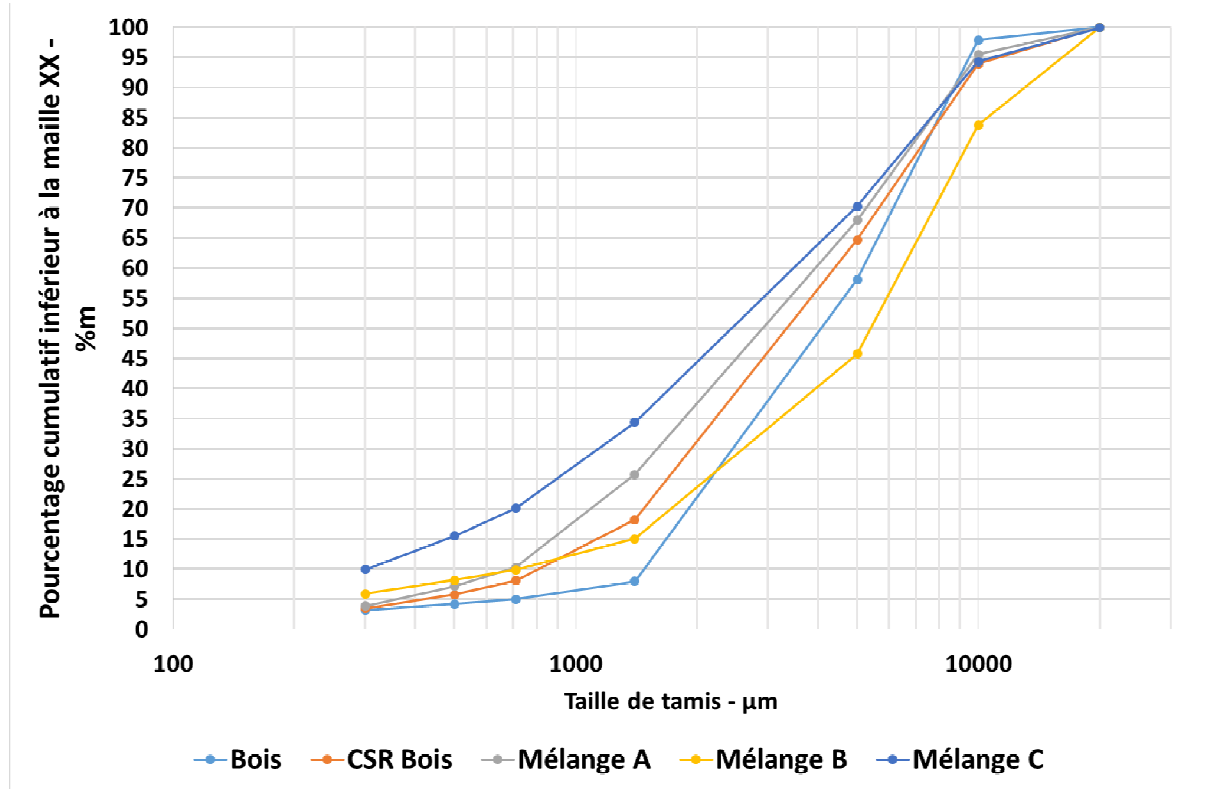


Figure 46: Distribution granulométrique cumulée des résidus après gazéification

La distribution granulométrique des résidus montre que le résidu de Bois possède très peu de fines particules, en comparaison avec les autres résidus. Cela vient du fait que les plaquettes de Bois ont subi un tamisage lors de leur production aux Ets Houée, éliminant les sciures et fines particules.

Une analyse au microscope optique des particules de résidu de Bois montre des particules longilignes (Figure 47). On retrouve aussi des particules de cendres de couleur blanche/grise.

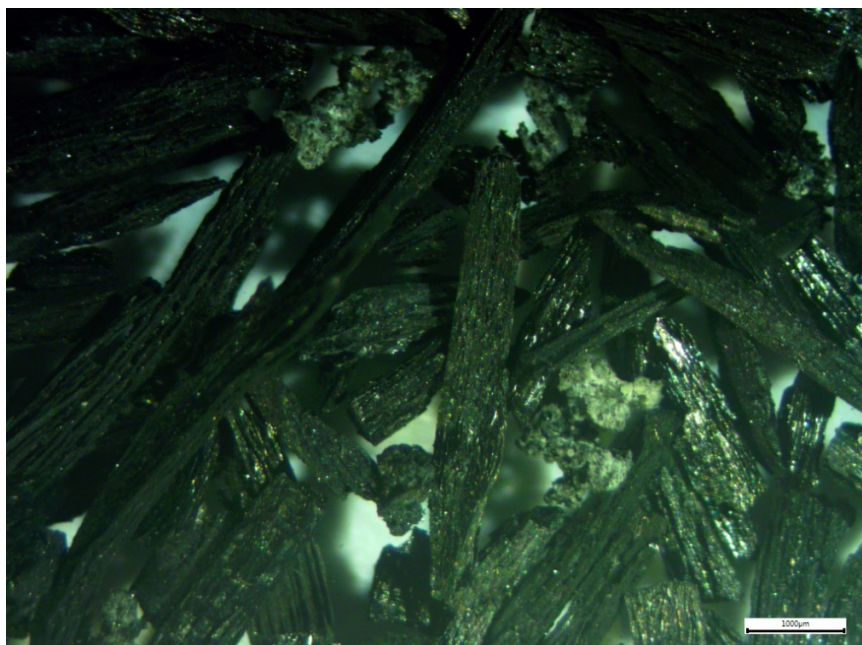


Figure 47 : Photographie au microscope optique de la fraction 500-710µm du résidu de Bois – échelle 1000µm

Les résidus de CSR Bois et du mélange A ont des distributions proches, avec un léger surplus de particules de tailles proches de 1400 µm pour le résidu issu du mélange A. L'analyse du résidu de CSR Bois au microscope optique montre des particules moins longilignes que le Bois, ainsi que la présence de particules de cendres de couleurs (Figure 48).

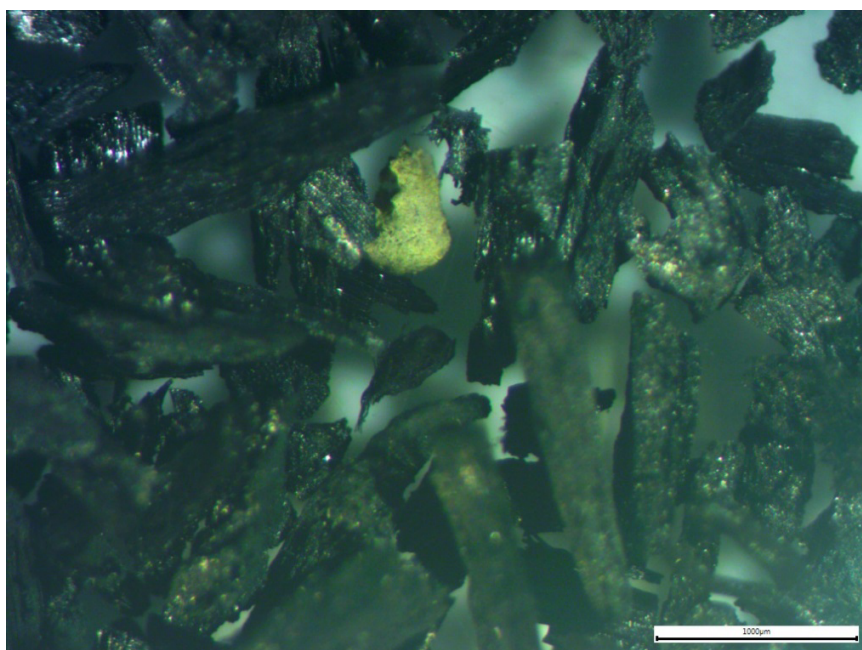


Figure 48 : Photographie au microscope optique de la fraction 300-500µm du résidu de CSR Bois – échelle 1000µm

Les distributions granulométriques des résidus de CSR Bois et de Mélange A sont relativement proches, avec cependant une masse plus importante de particules sur le tamis de coupure 1 400 μ m, qui est en fait le tamis où la majeure partie des fils métalliques issus des pneus a été recueillie. On retrouve aussi des fils sur les tamis de coupures plus faible (Figure 49). Contrairement au résidu de CSR Bois, le résidu de mélange A contient des particules à l'apparence spongieuse (Figure 50), très probablement issus des morceaux de gomme de pneus.

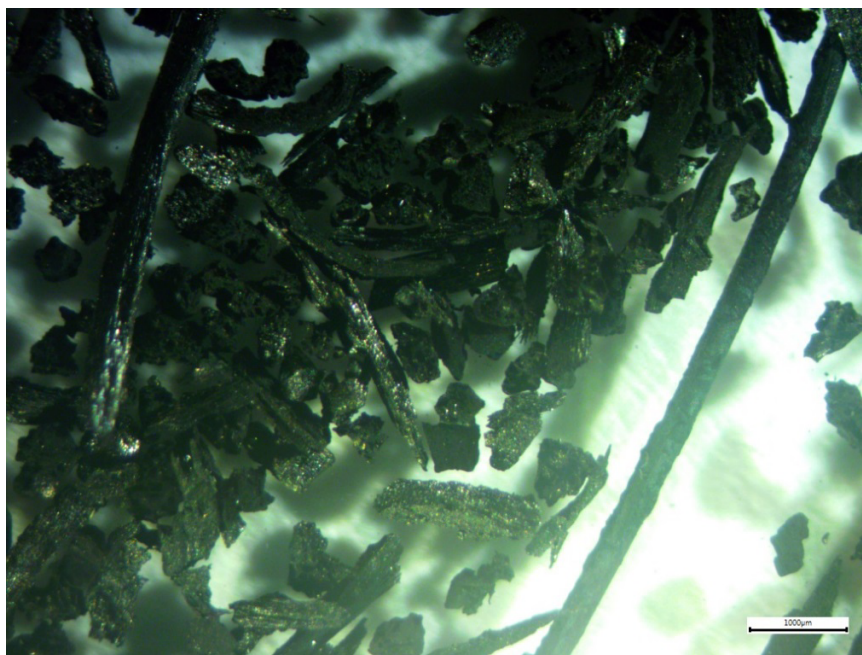


Figure 49 : Photographie au microscope optique de la fraction 300-500 μ m du résidu du mélange A – échelle 1000 μ m

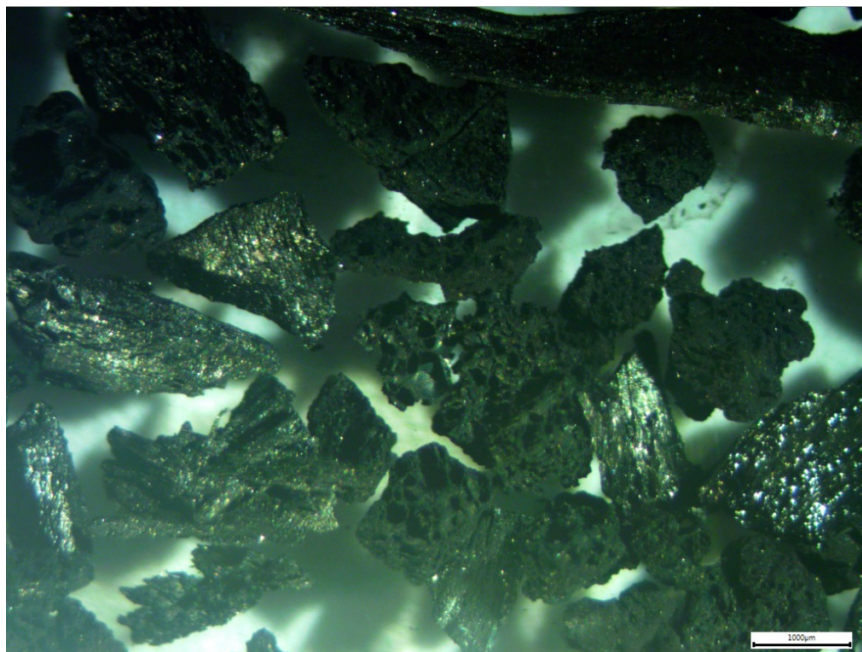


Figure 50 : Photographie au microscope optique de la fraction 710-1400µm du résidu du mélange A – échelle 1000µm

Le résidu issu du mélange B montre une proportion en fines particules similaires aux résidus de CSR Bois et Mélange A, cependant une proportion plus faible en particules de « moyennes » et « grandes » dimensions (entre 1400 et 10000 µm). Cela montre une mauvaise conversion des particules solides en syngaz, ce qui traduit au niveau des particules les mauvaises performances de gazéification liées aux problèmes de voûtes. De plus, on retrouve dans le résidu du Mélange B plusieurs particules minérales dont certaines ressemblant à du verre (Figure 51) ou des billes à l'apparence métallique (Figure 52).

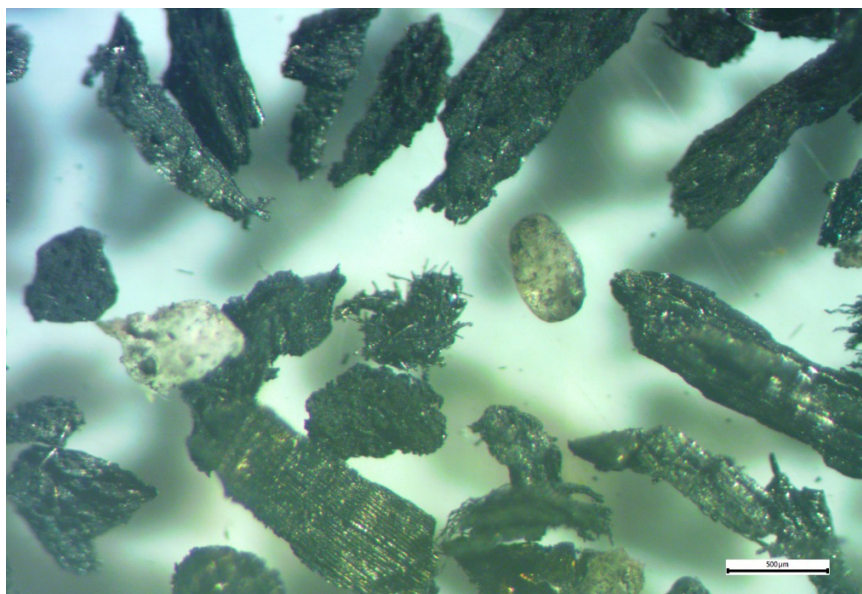


Figure 51 : Photographie au microscope optique de la fraction 300-500µm du résidu du mélange B – échelle 500µm

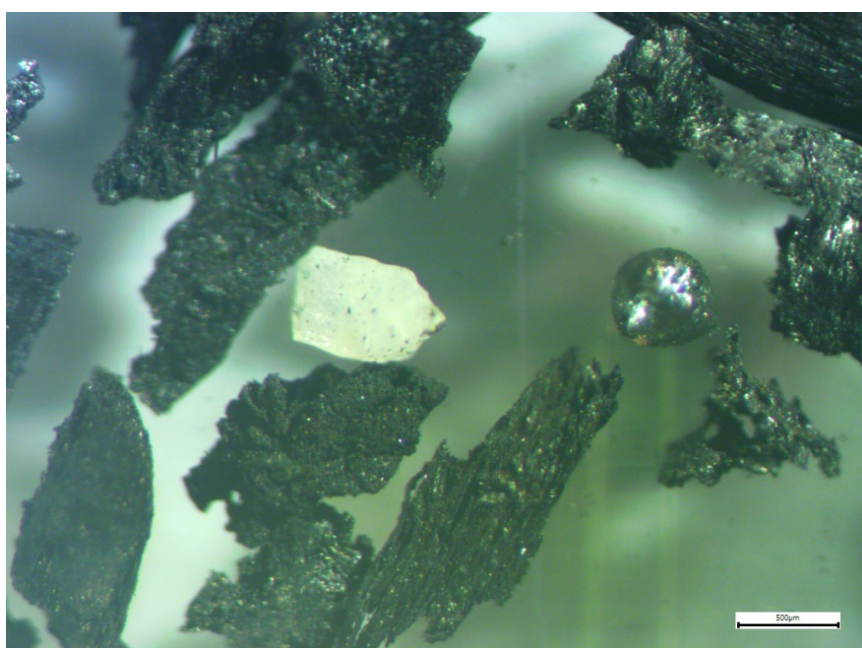


Figure 52 : Photographie au microscope optique de la fraction 500-710µm du résidu du mélange B – échelle 500µm

Le résidu issu du Mélange C montre une part importante en fines particules ($< 1400\mu\text{m}$) mais une distribution en plus grosses particules ($> 1400\mu\text{m}$) similaire aux résidus issus du CSR Bois et du Mélange A. Le Mélange C est produit avec l'ajout de 20% de CSR Boues de STEP sous forme de poudre dont la granulométrie est inférieure à 2mm, cela explique donc cette proportion plus importante en fines particules. De plus, les particules sphériques métalliques retrouvées dans le résidu se trouvent dans ces fines particules (Figure 53 et Figure 54).

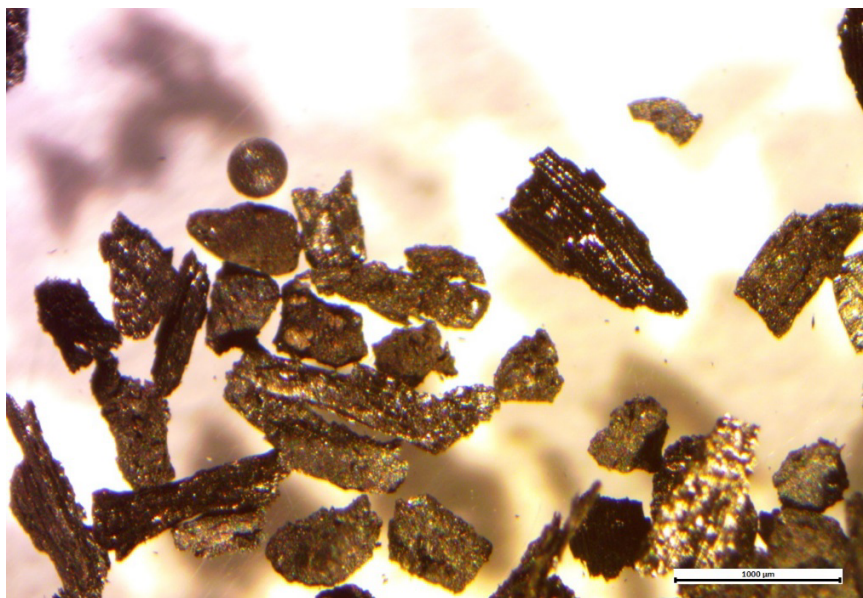


Figure 53 : Photographie au microscope optique de la fraction 300-500µm du résidu du mélange C – échelle 1000µm

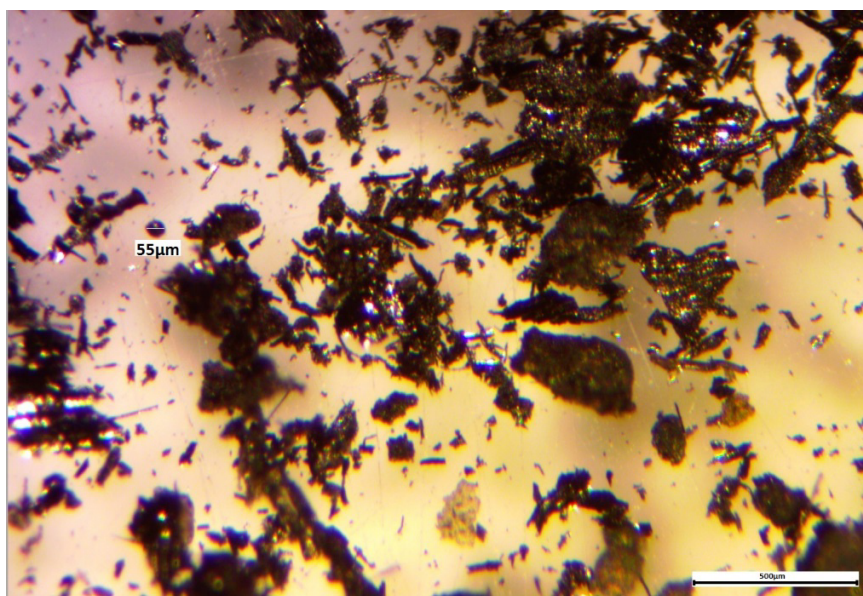


Figure 54 : Photographie au microscope optique de la fraction < 300µm du résidu du mélange C – échelle 500µm

5.3.3.3. Les fines particules

Dans cette partie sont présentées les analyses concernant les fines particules collectées par le cyclone. Les analyses concernant les polluants dans les fines particules se trouvent au chapitre 4 section 4.4.3 page 215. Les teneurs en humidité, en cendres et C-H-N des fines de cyclone sont reportées dans la Table 25.

Table 25 : Analyses chimiques des fines de cyclone après gazéification

Combustible initial	Bois		CSR Bois		Mélange A		Mélange B		Mélange C	
Test n°	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Humidité - %m	1,3	1,7	0,7	1,2	1,5	1,1	1,1	1,4	1,1	2,0
Cendres - %m-sec	28,2	46,0	17,0	42,7	29,7	43,1	65,2	38,0	48,5	55,8
C - %m-sec	63,5	52,0	71,8	55,8	71,5	57,5	29,4	55,1	49,1	41,8
H - %m-sec	1,06	0,73	1,58	0,75	1,00	0,71	0,65	0,80	0,79	0,50
N - %m-sec	0,44	0,86	1,27	0,76	1,18	0,95	0,41	0,76	1,23	1,12

Les fines particules ont des teneurs très hautes en cendres, allant de 17,8 jusqu'à 65,2%m-sec. D'après le bilan matière des tests (Figure 36), les quantités de fines particules récupérées par le cyclone sont très faibles de l'ordre de 0,05 et 0,23%m de l'entrée. A la différence du charbon résiduel, les voies possibles de revalorisation de ces fines particules sont très rares. De plus, les hautes teneurs en cendres signifient de plus hautes teneurs en métaux, comme nous le présentons dans le chapitre 4 section 4.4.3 page 215.

Les particules fines de la série de tests n°2 ont été analysées pour déterminer leurs distributions granulométriques. La gamme de taille des particules mesurables va de 0,02 μm jusqu'à 1782 μm . Avant de rentrer dans l'interprétation des résultats des granulométries des fines particules, nous rappelons les débits de syngaz calculés pour la série de test n°2 (Table 26).

Table 26 : Débits de syngaz calculés pour chaque combustible pour la série de tests n°2

	Bois 2	CSR Bois 2	Mélange A 2	Mélange B 2	Mélange C 2
Débit de syngaz - NL/min	267	286	272	235	246

Les débits de syngaz pour le Bois, le CSR Bois et le Mélange A sont relativement proches, autour de 275 NL/min, alors que les débits de syngaz du mélange B et du mélange C sont plus faibles sont autour de 240NL/min. Les performances d'un cyclone sont augmentées avec une augmentation de la vitesse du gaz, cela voudrait signifier des performances légèrement plus faibles pour les Mélange B et C. Cependant compte tenu du fait que les compositions des combustibles sont très différentes les unes des autres, une comparaison quantitative des distributions granulométriques ne semble pas possible.

Nous avons reporté sur la Figure 55 les distributions granulométriques volumétriques des particules fines issus de chaque combustible. Nous avons aussi reporté les diamètres caractéristiques d10, d50 et d90.

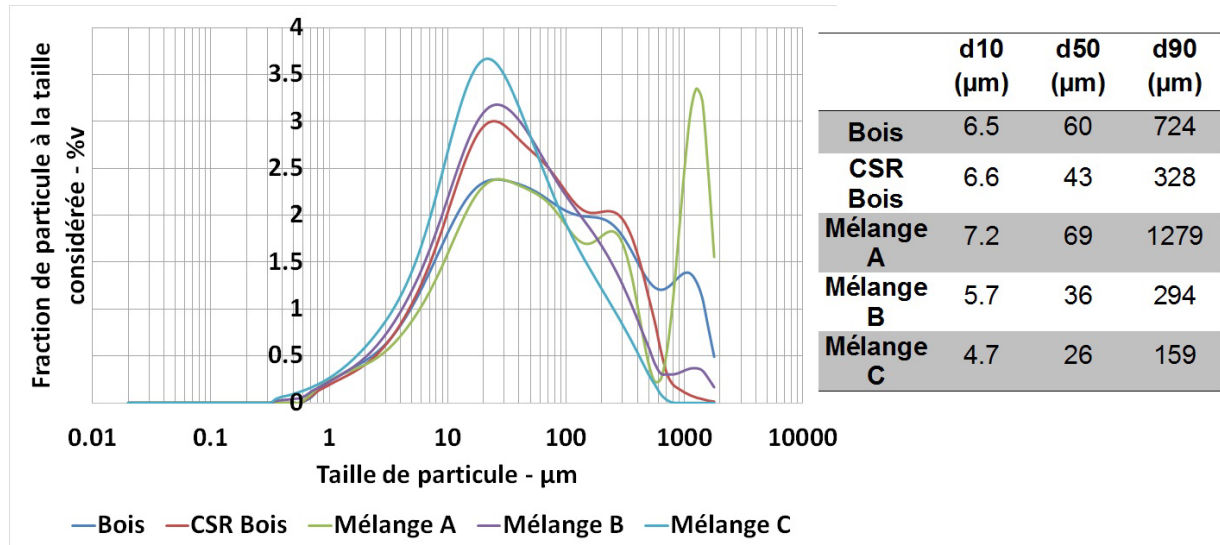


Figure 55 : Distributions granulométriques et D10, D50 et D90 des particules fines

On remarque sur les distributions granulométriques un pic de population de particules pour des tailles de l'ordre de 10 à 100 µm. On note la présence d'une population de particules de l'ordre de 200 µm pour le Bois, le CSR Bois et le Mélange A. De même, on note la présence d'une population de particules de l'ordre de 1000µm pour le Mélange A en particulier, et pour le Bois et le Mélange B, sans pouvoir l'expliquer pour le moment. Les particules fines du mélange C apparaissent comme les plus fines et les plus homogènes.

Dans le cas des particules récoltées dans cette étude, les distributions granulométriques se répartissent en 3 groupes :

- Le Mélange C produit la plus fine des poudres et la plus homogène
- Le CSR Bois et le Mélange B produisent des poudres légèrement plus grossières
- Le Bois et le Mélange A produisent les poudres les plus grossières, montrant des populations de poudres particulières.

En s'intéressant au d50, on constate qu'ils atteignent 26 µm pour le Mélange C, 36 µm pour le Mélange B et 43 µm pour le CSR Bois, et enfin 60µm pour le Bois et 69 µm pour le Mélange A. Il est reporté dans la littérature que les distributions de taille des fines particules possèdent environ 50% des particules avec une taille supérieure à 100 µm et environ 30% des particules avec une taille inférieure à 60µm [56], ce qui signifie d50 > 100 µm et d30 < 60 µm. Les poudres récoltées dans cette étude sont donc plus fines. Il est à rappeler que lors des tests, aucune extraction de charbon n'est survenue. Lors de l'extraction de charbon, la grille supportant le lit bouge, permettant aux particules de charbon les plus fines de passer à travers la grille. Cette étape est susceptible de créer des particules fines par l'attrition des particules de charbons. Dans notre cas, il semble que seules les très fines particules, facilement entraînées par le flux de gaz, aient été produites.

5.4. Bilans énergétiques

Dans cette partie nous présentons les bilans énergétiques lors des tests à l'échelle pilote. Ces bilans s'intéressent à la distribution de l'énergie sous différentes formes. La conversion énergétique qui s'opère lors de la gazéification convertit l'énergie chimique contenue dans le combustible en énergie chimique dans le syngaz, mais aussi en énergie chimique dans le charbon et les fines particules, ainsi que de l'énergie thermique dans le syngaz, le charbon, et absorbée par le réacteur. Une quantification des ces différents flux d'énergie permet une analyse des performances énergétiques plus précise ainsi qu'une comparaison plus complète. Les détails des calculs des estimations de la chaleur contenue dans le syngaz, de la chaleur contenue dans le charbon, et de la chaleur accumulée par le réacteur sont reportés en annexes H, I et J respectivement. Les bilans énergétiques pour les 5 combustibles sont reportés sur la Figure 56.

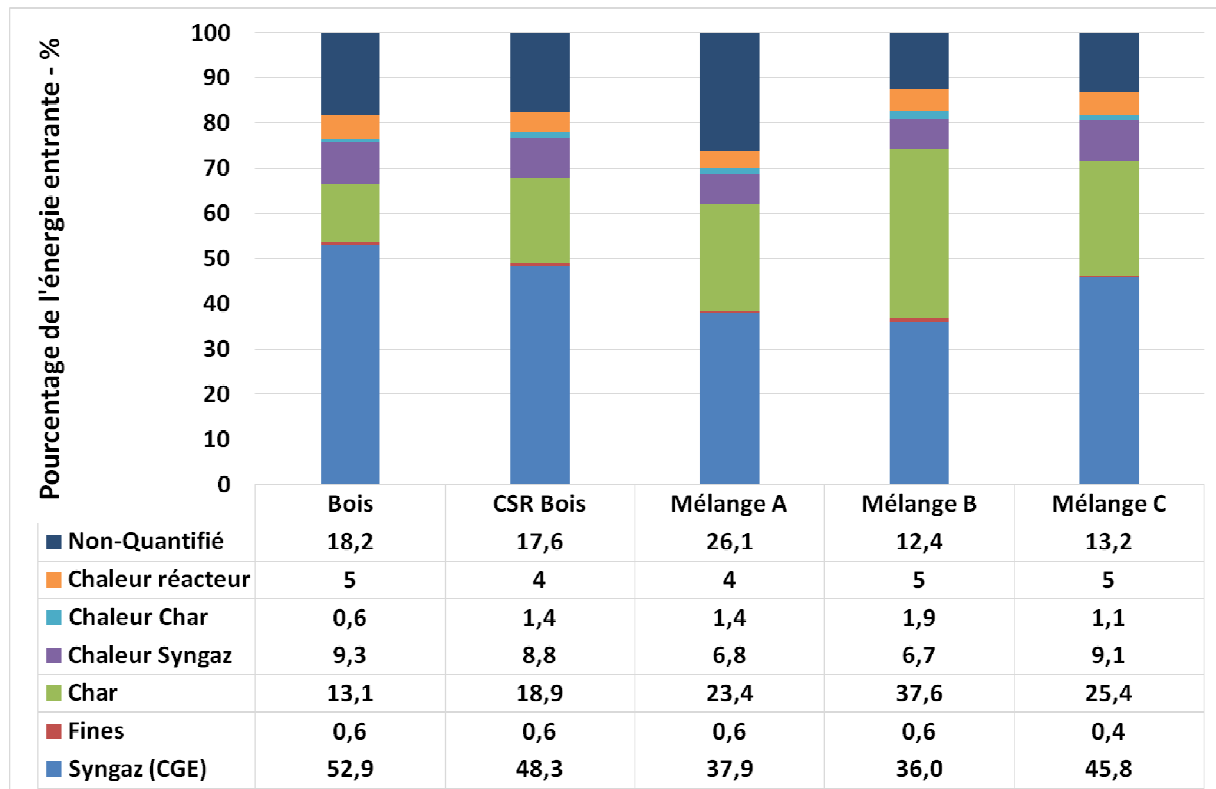


Figure 56 : Distribution de l'énergie entrante lors des tests de gazéification des 5 combustibles

La partie non quantifiée est relativement importante, allant de 12,4 à 26,1% de l'énergie entrante suivant le combustible. Ce terme est composé de différentes « formes » d'énergie. En effet, il y a notamment les pertes non quantifiées comme les pertes par rayonnement. Ce terme comprend aussi les incertitudes et erreurs liées aux mesures et calculs pour les fractions quantifiées. Typiquement, le débit de syngaz est calculé sur des concentrations moyennes de N_2 et le PCI est calculé sur des concentrations moyennes, ce qui conduit donc à une valeur moyenne de l'énergie contenue dans le syngaz. De même le débit de syngaz étant calculé, la chaleur contenue dans le syngaz est aussi une moyenne.

La perte de chaleur par rayonnement n'a pas été estimée, car nous ne disposons pas de mesure de température de la paroi extérieure. Dans le cadre d'un réacteur cylindrique, plus le rayon du réacteur est petit, plus le ratio (surface extérieure / volume de réacteur) est grand, et donc plus la part des pertes au niveau de la surface prend de l'importance. Ces pertes sont donc plus faibles proportionnellement à l'échelle industrielle.

5.4.1. Rendement de Gazéification ou *Cold Gas Efficiency* (CGE)

Le rendement de gazéification (CGE) est défini comme étant le rapport entre l'énergie chimique dans le syngaz (énergie de combustion du syngaz froid) sur l'énergie entrante apportée par le combustible (et par les éventuels apports d'énergie e.g. gaz naturel ou chauffage réacteur).

L'énergie présente sous forme chimique dans le gaz est calculée selon les concentrations en gaz combustibles analysés. Les analyses effectuées au laboratoire BioWooEB permettent de quantifier les teneurs en H_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 et C_2H_6 , et donc de calculer le PCI du syngaz. Le calcul du débit de syngaz se base sur l'hypothèse de la conservation de N_2 entre l'entrée et la sortie. On calcule donc le débit de syngaz ainsi que son PCI à partir des analyses de composition données par le $\mu GC-TCD$.

Le mélange B montre le plus faible CGE à 36%, suit le mélange A avec un CGE de 38%. On trouve ensuite le mélange C avec un CGE de 46%, proche du CGE du CSR Bois à 48%. Le Bois possède le plus haut des CGE à 53%.

Ces valeurs de CGE sont plus faibles dans l'absolu de ce qu'on peut attendre d'un réacteur lit fixe co-courant bien dimensionné, pour lequel le CGE atteint au minimum 70% [56]. Cependant les résultats sont obtenus lors d'un fonctionnement en batch, ce qui réduit considérablement les performances. Les résultats obtenus ici sont à comparer entre eux, et en particulier avec les résultats obtenus avec le Bois, combustible de référence en gazéification et considéré comme « propre » *a contrario* des CSR.

Cependant d'autres gaz combustibles sont présents à l'état de traces. A l'aide de sacs d'échantillonnage de gaz de 0,6L (Supel Inert Foil de Supelco), nous avons prélevé et analysé du syngaz brut et du syngaz après « Tar Protocol », pour 3 combustibles : Bois, CSR Bois et Mélange A. Les échantillons de gaz ont ensuite été analysés par un $\mu GC-TCD$ équipés de 3 colonnes : Un tamis moléculaire à 5 Angstrom (MolSieve 5A), une colonne CpSIL-5CB et une colonne PoraPlotU (PPU) (similaire à PPQ). Dans de précédents travaux utilisant cet équipement, une calibration pour le C_2H_2 a été faite permettant alors une estimation de la teneur en C_2H_2 sur la colonne PPU dans notre cas. Les estimations des teneurs en C_2H_2 sont reportées dans la Table 27, ainsi que l'augmentation du PCI liée à cette teneur (en absolu et en %).

Table 27 : Teneurs estimées en C₂H₂ et impact sur la mesure du PCI du syngaz

Combustible	C ₂ H ₂ - %v	Apport au PCI calculé - MJ/m ³	% du PCI calculé
Bois	0,06 - 0,08	0,03 - 0,05	0,6 - 0,9
CSR Bois	0,14 - 0,20	0,08 - 0,12	1,6 - 2,3
Mélange A	0,12 - 0,16	0,07 - 0,09	1,3 - 1,8

Les teneurs sont faibles en comparaison des autres gaz, allant de 0,06 à 0,08%v pour le Bois, de 0,14 à 0,20%v pour le CSR Bois, et allant de 0,12 à 0,16%v pour le Mélange A. En considérant le PCI du C₂H₂ qui est de 1301,1 kJ/mol [74], on peut alors calculer l'augmentation du PCI induite par la prise en compte de C₂H₂. On obtient alors une augmentation de 0,03 à 0,05 MJ/m³ pour le Bois, de 0,08 à 0,12 MJ/m³ pour le CSR Bois, et de 0,07 à 0,09 MJ/m³ pour le Mélange A. Dans l'absolu cela semble relativement faible, d'autant que cela représente de 0,6 à 2,3% du PCI calculé suivant le combustible considéré. Cependant, C₂H₂ n'est pas le seul composé combustible qui se trouve dans le syngaz et qui n'est pas quantifié. En effet, les résultats de l'analyse sur la colonne Cp-Sil-5CB du syngaz brut (Figure 57) et après « Tar Protocol » (Figure 58) mettent en évidence la présence de composés plus lourds.

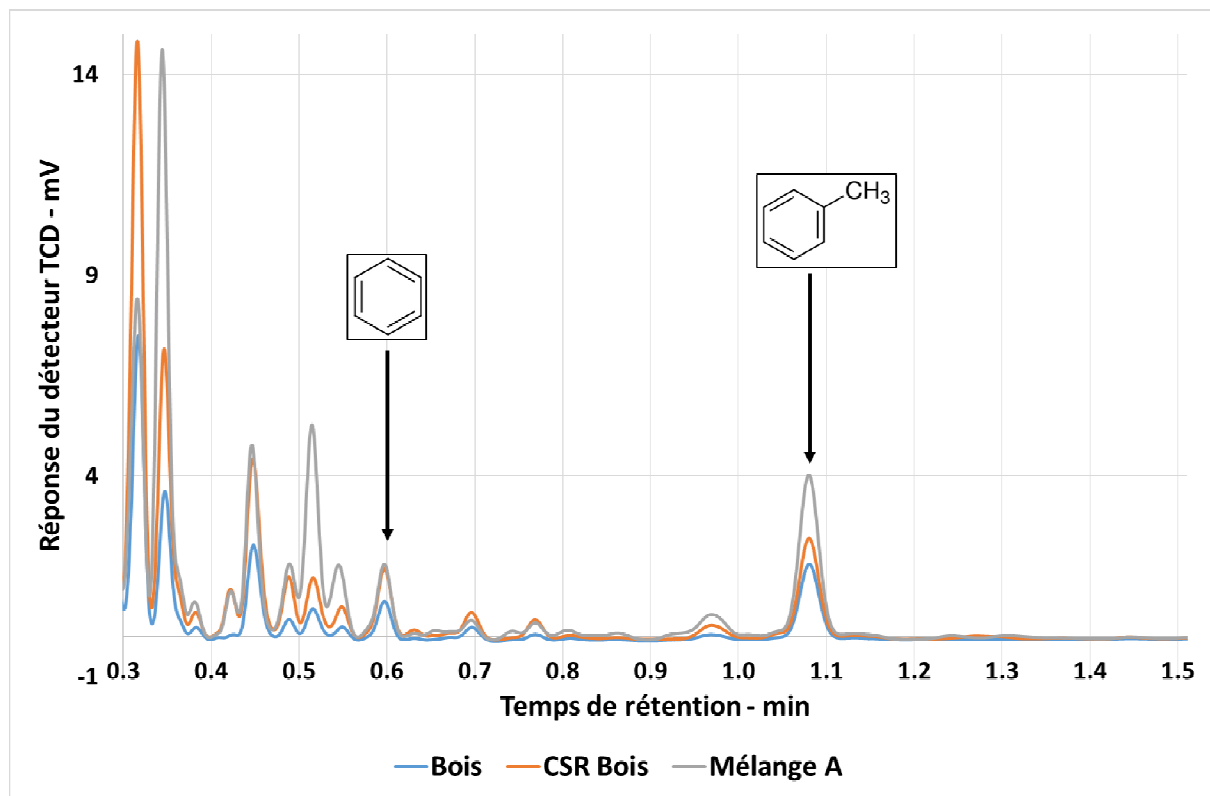


Figure 57: Chromatogramme de TCD sur colonne Cp-Sil-5CB pour 3 combustibles (syngaz brut)

Les temps de rétention pour le benzène et le toluène sont respectivement 0,6 et 1,07 min. L'analyse du syngaz brut montre un nombre important de pics entre 0,3 et 1,2 min, qui sont

probablement des composés carbonés contenant jusqu'à 7 carbones. On a reporté dans la table 28 les PCI d'hydrocarbures courants allant du C₃ au C₇.

Table 28: PCI d'hydrocarbures courants allant du C3 au C7 [74] – Impact sur la mesure du PCI du syngaz

Composé	Formule Moléculaire	PCI - kJ/mol	Augmentation de PCI (MJ/m3) pour une teneur de		% du PCI calculé pour une teneur de	
			100ppm ou 0,01%v	1000ppmv ou 0,1%v	100ppm ou 0,01%v	1000ppmv ou 0,1%v
Propène (g)	C ₃ H ₆	2058	0,009	0,092	0,17	1,74
Cyclopropane (g)	C ₃ H ₆	2091,3	0,009	0,093	0,18	1,77
Propane (g)	C ₃ H ₈	2219,2	0,010	0,099	0,19	1,88
1,3-Butadiène (g)	C ₄ H ₆	2541,5	0,011	0,113	0,22	2,15
Butane (g)	C ₄ H ₁₀	2877,6	0,013	0,128	0,24	2,44
Pentane (l)	C ₅ H ₁₂	3509	0,016	0,157	0,30	2,97
Benzène (l)	C ₆ H ₆	3267,6	0,015	0,146	0,28	2,77
Cyclohexane (l)	C ₆ H ₁₂	3919,6	0,017	0,175	0,33	3,32
Hexane (l)	C ₆ H ₁₄	4163,2	0,019	0,186	0,35	3,53
Toluène (l)	C ₇ H ₈	3910,3	0,017	0,175	0,33	3,31
Heptane (l)	C ₇ H ₁₆	4817	0,022	0,215	0,41	4,08

Les PCI de ces composés sont plus hauts que le PCI du C₂H₂ (de 58% à 270% plus important). Ainsi, même si ces composés sont dans des proportions très faibles (centaine à milliers de ppm), leurs PCI importants entraînent une augmentation du PCI de 0,2 à 0,4% à 100ppmv, et de 1,7 à 4% à 1000ppmv par composé.

En pratique le syngaz est lavé et donc ces composés sont *a priori* absents du syngaz réellement utilisé (cf section 5.3.2 de ce chapitre page122). La Figure 58 montre les chromatogrammes des syngaz après « Tar Protocol », donc après lavage du gaz. Les résultats montrent des pics, plus faibles en intensités, mais toujours présents. Les pics sont plus nombreux et plus intense pour le chromatogramme du mélange A (ce qui questionne sur l'applicabilité du Tar Protocol pour l'analyse de syngaz issus de CSR contenant des polymères plastiques). Des pics sont toujours présents à 0,6 min (benzène) et 1,07min (toluène).

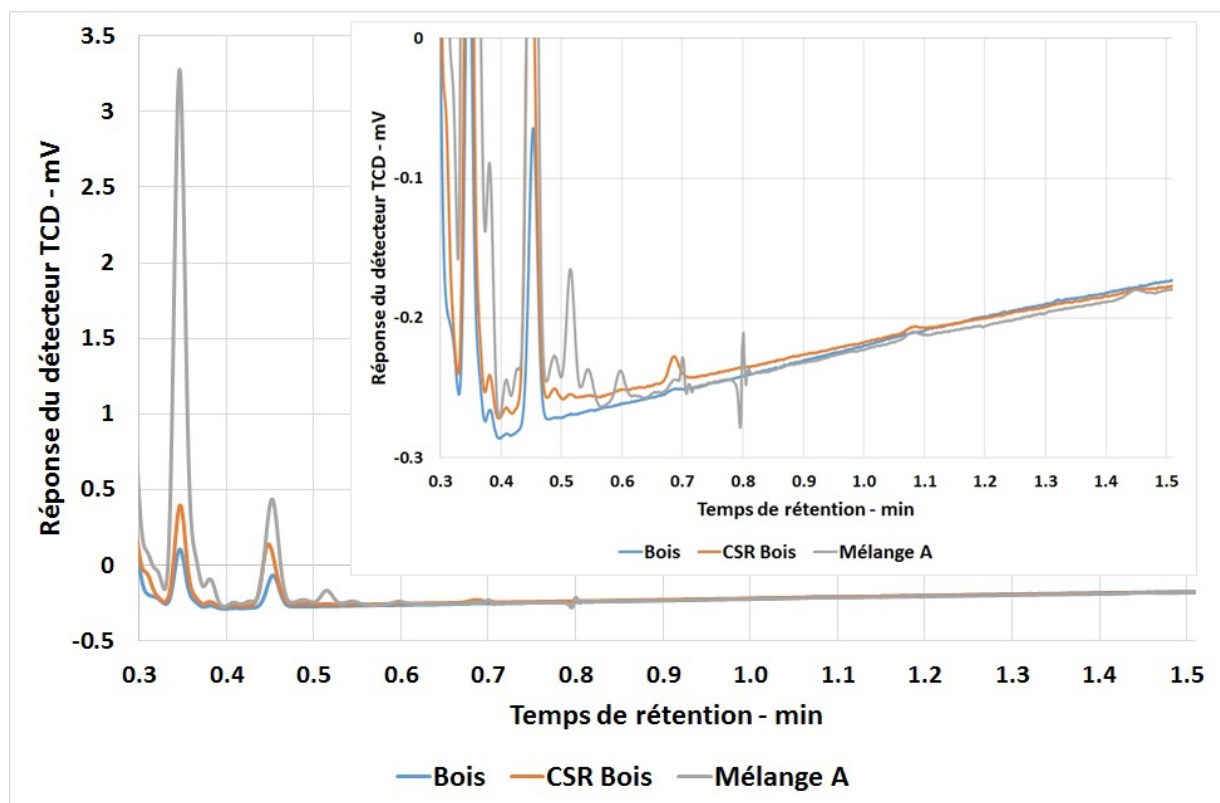


Figure 58: Chromatogramme de TCD sur colonne Cp-Sil-5CB pour 3 combustibles (syngaz après Tar Protocol)

Le « Tar Protocol » a été conçu avec pour objectif de récupérer un maximum de goudrons, en utilisant de l'isopropanol comme solvant. Les composés hydrocarbonés du type propane (C_3), butane (C_4), benzène et toluène ne sont pas bien solubles dans l'eau, *a contrario* de l'isopropanol, il est donc fortement probable de retrouver beaucoup plus de ces composés hydrocarbonés légers ($< C_6-C_7$) sur une unité industrielle utilisant un lavage à l'eau. Ces composés participent donc au caractère combustible du syngaz. L'apport de chaque composé est très probablement faible, à l'image du C_2H_2 qui peut augmenter le PCI de l'ordre de 0,6 à 2%, mais compte tenu du nombre de ces composés, on peut raisonnablement penser qu'au final une augmentation de plusieurs pourcents est envisageable. De ce fait, l'énergie contenue dans le syngaz (qui est estimée) augmente alors que l'énergie entrante n'a pas changé. Cela contribue donc à l'augmentation du CGE, moyennant une meilleure quantification des composés gazeux présents dans le syngaz.

5.4.2. Estimation des rendements CGE atteignables en régime continu

Les CGE obtenus sont plus faibles que ceux classiquement obtenus avec du Bois (au minimum 70%). La distribution de l'énergie entrante (Figure 56) montre une proportion non négligeable d'énergie contenue dans le charbon sous forme d'énergie chimique. Avec le Bois, 13,1% de l'énergie entrante est restée « piégée » dans le charbon. Cette proportion atteint 18,9% pour le CSR Bois, et est nettement plus importante pour les mélanges de CSR : 23,4% pour le mélange A, 37,6% pour le mélange B et 25,4% pour le mélange C.

Ces hautes proportions sont dues au fonctionnement batch qui conduit à ne pas convertir tout le charbon présent dans le réacteur. Ainsi en fonctionnement continu, ce charbon aurait été converti, parce qu'il aurait été renouvelé par du combustible frais. Par conséquent, on peut estimer qu'en fonctionnement continu, l'énergie contenue dans le charbon est disponible pour être convertie vers l'énergie chimique du syngaz. On obtient alors une estimation des CGE atteignables en prenant en compte aussi cette énergie (Table 29).

Table 29: Estimation des CGE atteignables en régime continu (prise en compte du charbon)

Combustible	Bois	CSR Bois	Mélange A	Mélange B	Mélange C
CGE estimé - %	66,0	67,2	61,3	73,6	71,2

En faisant cette hypothèse, on obtient alors des CGE de l'ordre de 66-67 % pour le Bois et le CSR Bois, bien plus proche des valeurs reportées dans la littérature. Le mélange A montre un CGE un peu plus faible, de l'ordre de 61%. Les mélanges B et C montrent des CGE plus importants, de 73,6 et 71,2% respectivement.

Lors de l'utilisation en moteur, le rendement de conversion énergie entrante et énergie électrique est de l'ordre de 30%. Ce qui permet de calculer une estimation des rendements électriques atteignables en régime continu lors de l'utilisation des syngaz issus des différents combustibles (Table 30).

Table 30: Estimation des rendements électriques atteignables en régime continu (rendement moteur-génératrice 30%)

Combustible	Bois	CSR Bois	Mélange A	Mélange B	Mélange C
Rendement électrique - %	19,8	20,2	18,4	22,1	21,4

Les rendements électriques (théoriques) évoluent entre 18,4 et 21,4%, ce qui est observé en pratique pour des incinérateurs en Europe (entre 18% et 22% en moyenne) [17]. Des rendements électriques plus importants sont donc susceptibles d'être atteints avec l'utilisation de réacteur correctement dimensionnés pour effectuer de la gazéification à l'air, en fonctionnement en continu.

5.4.3. Estimation du rendement global par récupération de chaleur

En plus du CGE, on peut aussi considérer la chaleur récupérable et donc utilisable pour d'autres applications, ce qui augmente alors le rendement de conversion énergétique de l'unité. Les sources de chaleurs récupérables sont au niveau de la chaleur contenue dans le syngaz ainsi que de la chaleur du réacteur. On peut alors ajouter au CGE ces deux termes de chaleurs pour obtenir une estimation du rendement global atteignable Table 31.

Table 31: Estimation des rendements globaux atteignables pour chaque combustible

Combustible	Bois	CSR Bois	Mélange A	Mélange B	Mélange C
Rendement global estimé - %	80,6	80,4	71,8	85,1	85,3

Dans le cadre de la classe ICPE 2971 applicable aux installations de production de chaleur et/ou d'électricité à partir de CSR [28], les rendements mensuels de ces installations doivent être :

- supérieurs à 70% dans le cas de production de chaleur
- supérieurs à 70% du 1^{er} nov au 31mars et supérieurs à 30% pour les autres mois pour les installations alimentant un réseau de chaleur et équipée d'une cogénération
- supérieurs à 30% pour les installations de production d'électricité*

* article 4, III: « Les installations produisent *a minima* de la chaleur en fonction [du] besoin local et, le cas échéant, de l'électricité à titre complémentaire. Cet alinéa ne s'applique pas aux fours de cuisson qui répondent à un besoin de production.

Par dérogation à l'alinéa précédent, les installations d'une puissance thermique nominale de moins de 20 MW et les installations implantées dans les départements d'outre-mer peuvent avoir une finalité exclusive de production d'électricité.» [28]

Les rendements globaux estimés présentés dans la Table 31 sont des rendements théoriques où l'hypothèse est faite qu'il n'y a pas de pertes lors de la récupération de la chaleur. Cependant même à l'échelle pilote il semble possible d'atteindre des rendements supérieurs à 70%. Le Mélange A montre le plus faible rendement, à 71,8%. Le Bois et le CSR Bois ont des rendements similaires de l'ordre de 80-81%. Les mélanges B et C ont des rendements plus importants, de l'ordre de 85%.

L'utilisation des CSR considérés en gazéification à l'air en lit fixe co-courant semble donc adéquate et conforme aux contraintes imposées par la réglementation française.

6. Conclusions et perspectives

La gazéification à l'air de CSR Bois et de mélange de CSR Bois contenant jusqu'à 20% de CSR Pneus, ou de CSR Plastiques ou de CSR Boues de STEP est non seulement possible en lit fixe co-courant, mais montre aussi des performances similaires à la gazéification de Bois. Le CSR Bois se montre quasiment identique au Bois, tant par la composition du syngaz, que par les performances énergétiques de la gazéification. L'ajout de 20% de CSR non ligneux entraîne des modifications légères dans la composition du syngaz mais qui permettent d'avoir un PCI similaire au Bois ($\approx 5\text{MJ/m}^3$), et donc une puissance délivrée du même ordre. Cependant on notera une moins bonne conversion du combustible, qui est aussi due au mode de fonctionnement étudié, le fonctionnement batch.

L'ajout de 20% de CSR Plastiques a conduit à des formations de voûtes dans le réacteur, qui ont significativement perturbé le déroulement des tests, en particulier les concentrations de syngaz ainsi que le prélèvement et l'échantillonnage de syngaz. Le « Tar Protocol », développé pour l'échantillonnage de syngaz issus de biomasses, semble limité lorsqu'il s'agit de syngaz issus de combustibles contenant des polymères plastiques. L'augmentation des teneurs en composés hydrocarbonés dans le syngaz conduit à la formation de bouchons dans la ligne d'échantillonnage. L'étude de la gazéification de CSR, en utilisant le « Tar Protocol » semble nécessiter une adaptation de ce dernier afin de pouvoir traiter un gaz plus chargé en polluants.

Les rendements atteignables en gazéification à l'air de CSR en lit fixe co-courant en régime continu sont prometteurs et semblent permettre une utilisation de la technologie de lit fixe co-courant pour la gazéification de CSR en accord avec les exigences de la réglementation française, selon le cadre ICPE (classe 2971).

Sur la base de ces résultats en fonctionnement en batch, la prochaine étape consiste à réaliser des études avec un fonctionnement en continu du réacteur de gazéification afin de confirmer les premières tendances observées dans ce travail. De plus, des études avec des mélanges de CSR contenant plus de 20% de combustibles non-ligneux sont donc à mener dans le futur. Une étude plus approfondie sur la décomposition des différents types de CSR en gazéification serait intéressante. Une étude sur les temps de séjour minimum pour chaque combustible permettant une conversion complète tout en limitant la quantité de goudrons formés pourrait permettre de définir, en conservant le dimensionnement des réacteurs lit fixe co-courant, les paramètres optimaux pour chaque type de matière (plastique mou, pneu, boues...), comme la granulométrie.

« Pollution,
Je dis non,
Mais à la Vie,
Je dis oui »

Entendu au Caveau de la Bolec

Chapitre 4 – Polluants retrouvés en gazéification : impacts de l'utilisation des CSR

Chapitre 4 : Polluants retrouvés en gazéification : impacts de l'utilisation des CSR

Introduction

Comme nous l'avons présenté au début de ce manuscrit (chapitre 1, section 1.1 page 24), aucune énergie ne peut être considérée comme « propre », toutes ont un impact sur le monde et la gazéification n'échappe pas à la règle.

Nous commencerons dans ce chapitre par définir ce qu'est un polluant en gazéification, du point de vue technique et du point de vue environnemental. Nous présenterons ensuite les différents polluants formés en gazéification de bois, avec un ordre de grandeur des concentrations.

Les analyses des CSR montrent des teneurs plus importantes en précurseurs de polluants (chapitre 2 à la section 2.2 page 62). Par conséquent, nous présentons d'abord une étude bibliographique des différents composés polluants formés lors de la gazéification de CSR. Les études ayant abordées ce sujet étant peu nombreuses, nous présenterons des résultats obtenus à partir d'autres types de réacteurs. Ce manque de données concernant les polluants constitue la raison principale de ce chapitre.

Après une description des équipements et des méthodes utilisés pour le prélèvement, l'identification et la quantification des polluants, nous présentons les résultats.

Nous commencerons par les analyses des goudrons, en nous intéressant en détail aux différentes familles de composés retrouvés.

Nous présenterons ensuite les polluants contenant du soufre, avec des résultats préliminaires sur le H_2S à l'échelle industrielle, puis les résultats à l'échelle pilote en effectuant un bilan complet du soufre et une analyse qualitative des composés gazeux et condensables.

Compte tenu des très hautes teneurs en azote dans les CSR en comparaison du Bois, nous nous intéresserons ensuite les polluants contenant de l'azote, notamment NH_3 dans le syngaz mais aussi les composés condensables tels que la pyridine.

Nous aborderons ensuite les analyses des solides résiduels concernant le chlore et sept métaux dits « lourds ». Ces analyses regroupent les analyses des fines particules emportées par le syngaz et les résidus récupérés en fond de réacteur.

Enfin, nous examinerons de plus près sur les pièces métalliques retrouvées dans les résidus après gazéification, en particulier sur les billes retrouvées avec le Mélange C.

1. Polluants retrouvés en gazéification de bois ou de charbon

1.1. Qu'est-ce qu'un polluant en gazéification ?

1.1.1. Contraintes techniques :

L'utilisation du syngaz est principalement tournée vers une utilisation énergétique, en turbine ou moteur. Certains types de composés sont alors considérés comme des polluants soit parce qu'ils peuvent perturber le procédé ou endommager les installations, ou alors parce qu'ils représentent une pollution pour l'environnement. Les principaux composés présents dans le syngaz obtenus par gazéification en lit fixe co-courant et considérés comme des polluants techniques sont des goudrons, des gaz corrosifs, des fines particules, et des métaux lourds volatiles.

- Lors du mélange syngaz/air avant la combustion, l'admission d'un air plus froid que le syngaz peut entraîner une baisse de température du mélange. Cette baisse de température peut alors permettre la condensation de goudrons, qui se déposent alors dans toute la conduite d'admission d'air, encrassant notamment les soupapes (cf partie sur la condensation de l'eau chapitre 3 section 5.3.2.1 page 123).
- Une trop forte proportion en particules peut encrasser les différentes pièces mobiles d'un moteur ou encore abraser les parties métalliques des moteurs et turbines.
- Les composés soufrés, chlorés et l'ammoniac sont des gaz corrosifs qui peuvent endommager à termes le moteur, et doivent donc être éliminés autant que possible du syngaz.
- Les métaux alcalins (Na, K) ont tendances à se volatiliser à moyenne température (500°C) et peuvent par conséquent se recondenser lorsque la température diminue. Ainsi cela entraîne de l'encrassement et des dépôts dans les moteurs et turbines.

Pour un fonctionnement nominal, le syngaz doit donc présenter des faibles taux de particules, de goudrons, de métaux alcalins, et de gaz corrosifs (Table 32).

Table 32 : Qualité de gaz requise pour des moteurs ou turbine - Polluants « techniques » [25]

Polluants	Moteur à combustion interne	Turbine à gaz
Particules - mg/m3	< 50	< 30
Taille particule - µm	< 10	< 5
Goudrons - mg/m3	< 100	-
Métaux alcalins - mg/m3	< 1	0,25
Ammoniac - mg/m3	< 50	-
Chlorure - mg/m3	< 10	< 0,5 ppm
Soufre - mg/m3	< 100	< 1 ppm

1.1.2. Contraintes environnementales :

En plus de l'aspect technique de l'utilisation de syngaz en moteur/turbine, il existe aussi des normes environnementales de rejets atmosphériques. Pour ce qui concerne la législation française pour les installations qui utilisent de la biomasse (ICPE 2910) ou à partir de CSR (ICPE 2971), ces rejets sont notamment limités sur les concentrations en SO₂, NO_x et particules émis dans l'atmosphère.

Pour satisfaire aux normes environnementales, on peut soit purifier le syngaz avant l'entrée du moteur ou alors dépolluer les gaz de combustion en sortie moteur.

Le SO₂ (plus généralement SO_x) est un composé acide qui est responsable de l'acidification de l'eau, de la lixiviation des sols provoquant des dégâts sur la végétation et notamment sur les forêts, ou encore provoquant des troubles respiratoires [75]. Les SO_x résultent de l'oxydation de composés soufrés présent dans le combustible. La réduction des teneurs en soufre dans le combustible est notamment très développée dans le cadre des carburants liquides (diesel, essence) et gazeux (gaz naturel), mais il est compliqué de l'appliquer aux combustibles solides (charbons) [75], a fortiori pour des déchets et des CSR. Dans le cas de la combustion complète, l'élimination du soufre pendant la combustion est faisable avec un ajout de réactif comme de la chaux vive [75], mais cela augmente alors le taux de cendres. La grande majorité des traitements d'élimination du soufre s'effectue sur les fumées de combustion [75]. La gazéification offre l'avantage de pouvoir laver le syngaz avant sa combustion, ce qui permet de traiter moins de gaz (cf chapitre 1 section 4 page 46), et donc d'avoir une unité de traitement plus petite.

Les NO_x sont dus à l'oxydation des composés organiques azotés originaires de la biomasse et présents dans le syngaz, ainsi qu'aux réactions avec le diazote de l'air (NO_x thermique) [76]. Une réduction des composés précurseurs de NO_x est utile, mais les techniques actuelles de réduction des NO_x, par l'utilisation de catalyseurs 3 voies notamment, sont éprouvées et permettent donc de réduire les émissions de NO_x (ainsi que de CO et hydrocarbures) [76].

En plus de ces polluants, les concentrations en métaux lourds sont aussi encadrées par les normes environnementales (ICPE 2910 et 2971).

Table 33: Limites émissions atmosphériques classe ICPE 2971 avec utilisation d'un moteur – Polluants « environnementaux » [28]

Paramètres	Limites de concentration	Concentration normée en O ₂ dans l'effluent gazeux	
Substances organiques vapeur ou gaz exprimées en Carbone - COT	10 mg/Nm ³	11	
Chlorure d'hydrogène - HCl	10 mg/Nm ³	11	
Fluorure d'hydrogène - HF	1 mg/Nm ³	11	
Cadmium et ses composés (en Cd) + Thallium et ses composés (en Tl)	0,05 mg/Nm ³	11	
Mercure et ses composés (en Hg)	0,05 mg/Nm ³	11	
Total des autres métaux lourds (Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V)	0,5 mg/Nm ³	11	
Dioxines et furanes	0,1 ng/Nm ³ TEQ	11	
Ammoniac	30 mg/Nm ³	10	
SOx en eq SO₂	50 mg/Nm ³	11	Spécifique aux Rejets Moteur
NOx en eq NO₂	200 mg/Nm ³	11	
Poussières	10 mg/Nm ³	15	
CO	300 mg/Nm ³	15	

1.2. Les teneurs en polluants en gazéification de bois

1.2.1. Les « goudrons »

Les goudrons sont des molécules organiques qui sont sous forme gazeuse à haute température mais qui condensent voire se solidifient à température ambiante. Ils comportent quatre familles d'hydrocarbures [54] :

- Les produits primaires : produits dérivés de la cellulose et de l'hémicellulose (levoglucosane, hydroxyacétaldéhyde, furfural...) et de la lignine (métoxyphénols)
- Les produits secondaires : oléfines et phénoliques
- Les produits alkyles tertiaires : hydrocarbures aromatiques mono- ou polycycliques substitués par un groupement méthyle et indène

- Les produits tertiaires condensés : benzène et hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Précurseurs des suies.

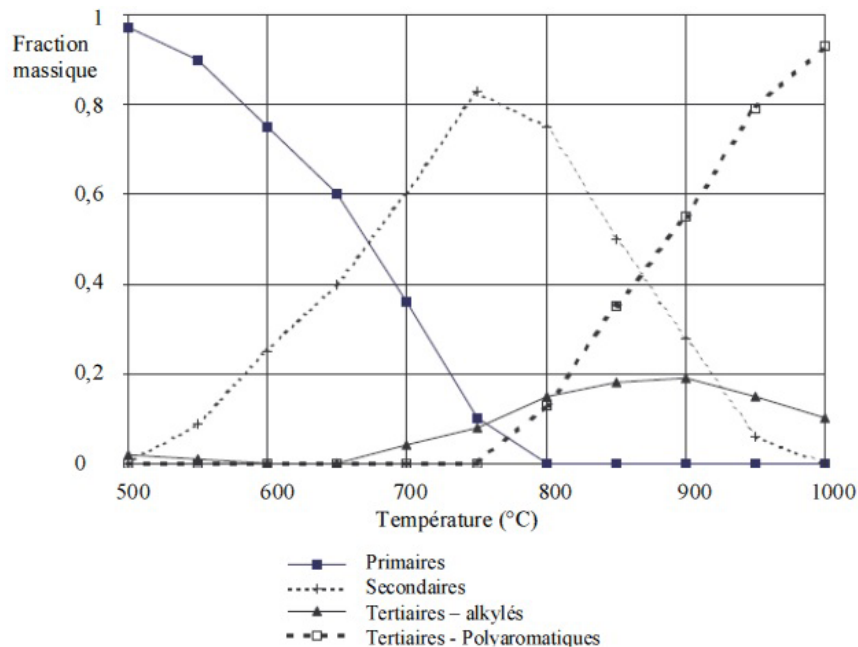


Figure 59 : Répartition des goudrons suivant leurs classes en fonction de la température [77]

Aux températures de gazéification en lit fixe co-courant (850 - 1200°C), on peut donc s'attendre à retrouver des goudrons secondaires, tertiaires alkylés et polyaromatiques. Avec le type de réacteur à lit fixe co-courant, on peut atteindre des teneurs en goudrons de l'ordre de 0,015 à 0,5 g/m³ [25], ce qui nécessite en théorie un traitement léger des goudrons (pour atteindre < 0,1 g/m³).

1.2.2. Le soufre

En ce qui concerne les composés soufrés, Kaupp et Goss [57] indiquent que les composés que l'on peut retrouver dans le syngaz brut (avant lavage) sont H₂S, CS₂, COS, SO₂, S₂ ainsi que des traces de C₄H₄S (Thiophène), CH₃-C₄H₃S (méthylthiophène), C₂H₂SH (acétylmercaptan), CH₃SH (méthanethiol ou méthylmercaptan) et CH₃-S-CH₃ (sulfure de diméthyle). Le H₂S représente de 95 à 97% du soufre présent dans le syngaz [57], et la présence de CS₂ et S₂ ne se manifeste que lors de gazéification « sèche » (i.e. avec une humidité de l'air < 10%) et à haute température, ce qui est peu probable en condition réelle. Le SO₂ qui est créé dans la zone de combustion va se convertir en H₂S et COS dans la zone de gazéification (réduction de SO₂ sur le charbon chaud). Aljbour et Kawamoto [78] ont trouvé que lors de la gazéification de cèdre (S < 0,005 %m), la teneur en H₂S était de l'ordre de 35-39 ppmv, et inférieure à 2 ppmv pour le COS. Pour Gai et al [79], la gazéification de paille de maïs (S : 0,13%_m) a donné du syngaz avec une teneur en H₂S de l'ordre de 400-500 ppmv, une teneur en COS de l'ordre de 30 ppmv, une teneur en CH₃SH de l'ordre de 1-2 ppm et une teneur en SO₂ de l'ordre de 0 à 2 ppmv. Pour les composés soufrés plus lourds, Kaufman Rechulski et al. [80] ont étudié la distribution en composés soufrés lors de la gazéification de pellets de bois (S : 0,01 %_m), et principalement les composés « lourds » dont le point d'ébullition est supérieur à 36°C. Les composés pour

lesquels les teneurs sont supérieures à 0,1 mgS/m³ sont le thiophène (1,7-3,0 mgS/m³), 2-méthylthiophène (0,12-0,42 mgS/m³) et 3-méthylthiophène (0,15-0,48 mgS/m³). Au total, une quarantaine de composés ont été détectés, parmi lesquels une trentaine de composés ont pu être quantifiés.

1.2.3. L'azote

Pour ce qui est des composés azotés, les principaux composés retrouvés en gazéification sont l'ammoniac NH₃, le cyanure d'hydrogène HCN, la pyridine C₅H₅N, la 2 méthylpyridine C₆H₇N, la 3 méthylpyridine C₆H₇N, et la quinoléine C₉H₇N [81]–[83]. Leppälahti et al. [81] ont montré que les teneurs en NH₃ sont de l'ordre de 330-450 ppmv et les teneurs en HCN de l'ordre de 10-30 ppmv à partir de sciure de bois (N : 0,1%_m), alors que le NH₃ atteint 2500-2800 ppmv et le HCN 50-90ppmv pour de la lignite (N : 0,8%_m), et jusqu'à 6000-9000 ppmv de NH₃ et 10-200ppmv de HCN pour de la tourbe (N : 1,7-2,0%_m). Yu et al. [83] ont étudié la distribution de l'azote lors de la gazéification de quatre biomasses (N : 0,1 à 0,8%_m) et d'un charbon fossile (N : 1,3%_m). Pour les biomasses, l'azote initial s'est retrouvé entre 13 et 34%_m sous forme de NH₃, de 0,1 à 0,2%_m sous forme de HCN et de 0,4 à 1,3%_m sous forme de goudrons azotés, parmi lesquels la pyridine représente 70 à 85%, la 2 méthylpyridine de 4 à 8%, la 3 méthylpyridine de 3 à 7% et la quinoléine de 3 à 16%. Une fraction plus ou moins importante de l'azote initial (de 30 à 75% [82]) n'est en général pas quantifiée, on suppose alors qu'elle conduit à la formation de N₂. Broer et Brown [84] ont étudié l'effet de l'ER sur le répartition de l'azote lors de la gazéification de biomasse (Figure 60). Ils reportent ainsi une teneur de l'ordre de 40% de N₂ pour des ER supérieurs à 0,25. (char-N : azote contenu dans le résidu ; tar-N : azote contenu dans les goudrons).

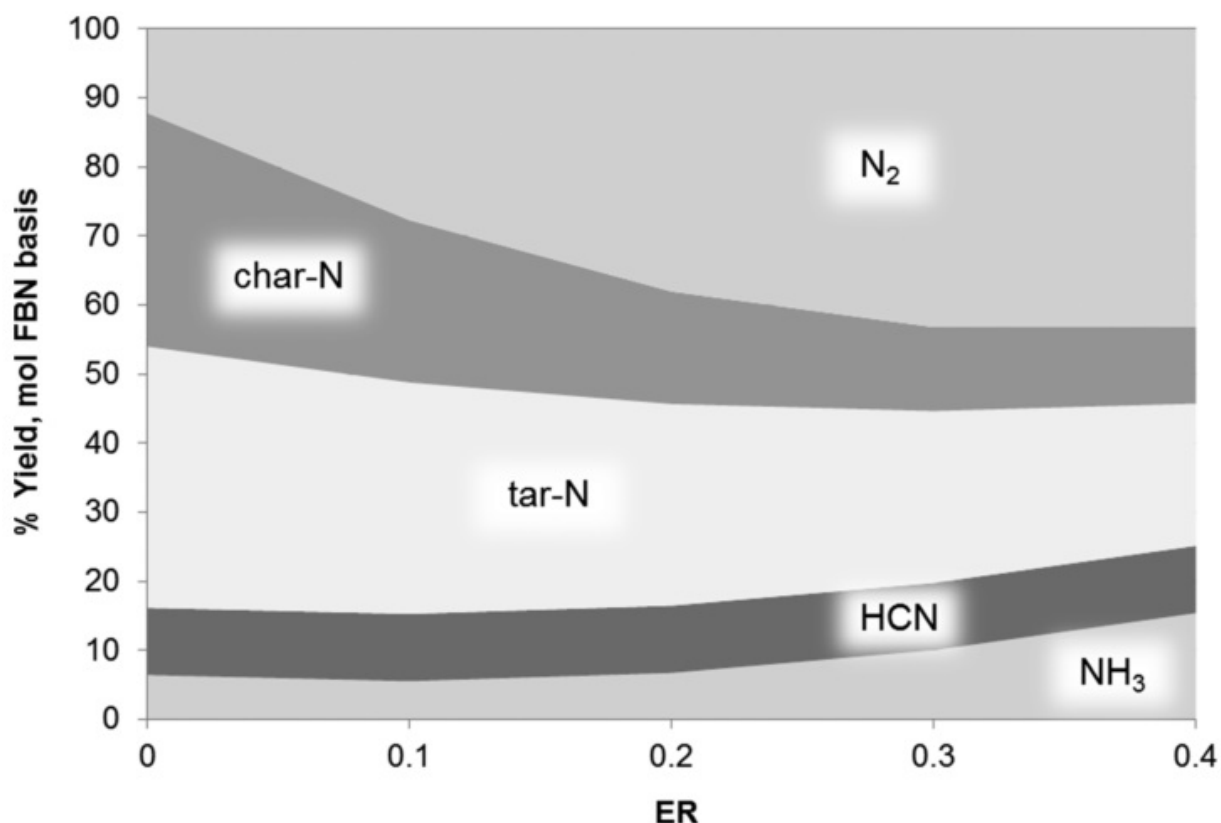


Figure 60 : Exemple de distribution de l'azote en gazéification à l'air de biomasse [84]

1.2.4. Les solides résiduels

Pour les métaux, Tafur-Marinos et al. [85] ont analysé la distribution des inorganiques lors de la gazéification de pellets de bois en réacteur à lit fixe co-courant. Ils ont analysés les cendres en fond de réacteur ainsi que les cendres volantes collectées par des cyclones. Ils se sont intéressés notamment aux métaux lourds suivant (concentrations initiales des pellets) : cuivre (1,84 mg/kg), chrome (0,55 mg/kg), cadmium (0,17 mg/kg), nickel (0,46 mg/kg), plomb (0,34 mg/kg) et zinc (11,59 mg/kg). En effectuant un bilan matière entrée-sortie sur ces métaux, ils ont trouvé un excès de chrome et nickel en sortie, ce qui provient probablement d'une pollution par l'acier inox du réacteur. Pour les autres métaux, ils ont observé une perte en sortie, ce qui indique que ces métaux se retrouvent dans le syngaz et donc qu'un cyclone n'est pas suffisant pour les éliminer du flux gazeux. En particulier, le cuivre montre une perte de 30%, le zinc une perte de 54%, le plomb une perte de 66% et le cadmium une perte de 91%. Le zinc, le plomb et le cadmium sont des métaux volatiles aux températures rencontrées en gazéification (800-1200°C) comme le montre la Figure 61. Pour ce qui est des composés inorganiques hors métaux lourds, seul le potassium présente une perte significative atteignant 25%.

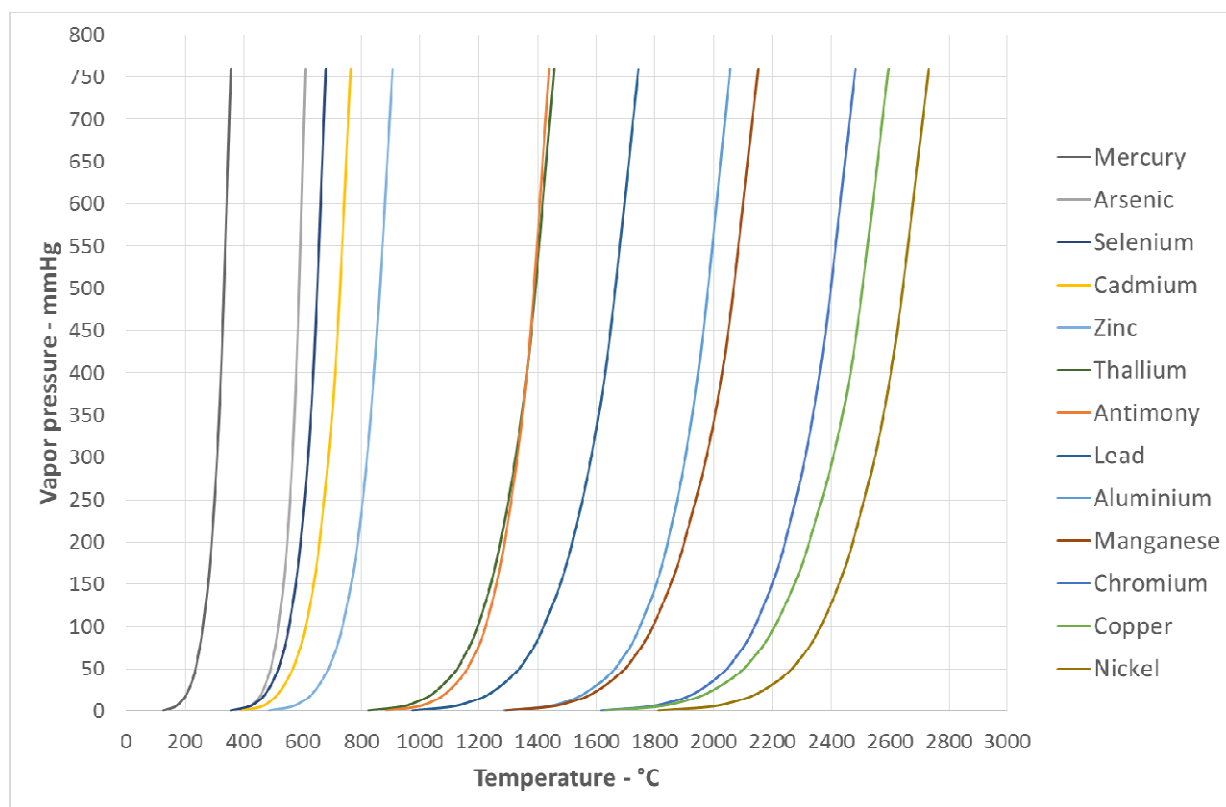


Figure 61: Pression de vapeur pour quelques métaux purs en fonction de la température [86]

2. Etat de l'art des polluants formés lors de la gazéification de CSR

Les polluants analysés lors de la gazéification de CSR devraient être les mêmes que ceux qui sont retrouvés en gazéification de bois. Cependant, comme l'utilisation de CSR/déchets est assez récente, il n'y a en général qu'une partie de ces polluants, voire même qu'une analyse qualitative de la présence de tel ou tel composé. C'est pourquoi nous allons aussi présenter des résultats venant d'études ayant utilisé d'autres types de réacteurs (typiquement lit fluidisé).

2.1. Les « goudrons »

Pour les goudrons, l'information qui est le plus souvent donnée est la teneur en goudrons dans le gaz de synthèse. Ainsi, Ouadi et al. [62] reportent avoir obtenu un syngaz avec des teneurs en goudrons comprises entre 0,89 et 5,8 g/Nm³. En plus de ces goudrons, la teneur en eau collectée lors de l'échantillonnage du gaz est comprise entre 6,43 et 70,2 g/Nm³. Par contre, il n'y a pas eu d'analyses plus détaillée des goudrons pour connaître leurs compositions. Arena et Di Gregorio [87] ont étudié la gazéification de trois CSR à base de cellulose, de plastique et d'un mélange 80% plastique/20% cellulose. Ils ont utilisé pour cela un réacteur à lit fluidisé et ont obtenu des teneurs en goudrons dans le gaz de synthèse beaucoup plus élevées, à savoir 27 g/Nm³ pour la cellulose, 59 g/Nm³ pour le plastique et 34 g/Nm³ pour le mélange. Comme présenté au début de ce document dans le choix du type de réacteur (chapitre 1 section 4.1 page 47), les réacteurs à lit fluidisés produisent plus de goudrons, ce qui est dû à la température globalement plus faible du réacteur ainsi qu'à la configuration du réacteur. Une analyse des goudrons a cependant été faite pour les trois combustibles, et l'identification a atteint 65% pour les goudrons de cellulose, 39% pour les goudrons de plastiques, et 97% pour les goudrons du mélange. Les goudrons analysés sont des aromatiques et des PAH. On retrouve principalement du naphthalène dans les goudrons de cellulose (61,5% des goudrons identifiés), pour les goudrons de plastique on retrouve surtout du phénanthrène (43,2%) et du naphthalène (14,9%), comme pour le plastique mais dans des proportions inversées avec 66,2% de naphthalène et 10,8% de phénanthrène. Il est à noter que la somme BTX (Benzène-Toluène-Xylène) représente 0,11%v du syngaz de cellulose, 0,39%v du syngaz de plastique et 0,84% du syngaz du mélange.

2.2. Les composés soufrés

Pour les composés soufrés obtenus en gazéification à l'air, les publications se sont surtout intéressées à H₂S, et parfois à COS. Arena et Di Gregorio [88] ont relevé, lors de la gazéification à l'air en lit fluidisé d'un CSR issus d'OMR (Ordures Ménagères Résiduelles) (S=0,2%_m), des teneurs en H₂S comprises entre 0,2 et 39,1 g/Nm³ (soit entre 0,1 et 26 ppmv) suivant les conditions opératoires. Berruoco et al. [89] ont analysé les teneurs en H₂S lors de la gazéification à l'air en lit fluidisé à l'échelle laboratoire (0,3-0,5 g/min) d'un CSR issu d'OMR (S=0,2%_m). Avec un ER fixé à 0,31, une augmentation de la température de gazéification de

700 à 850°C fait augmenter la teneur en H₂S de 30 à 129 mg/Nm³ (soit de 20 à 85 ppmv). Pinto et al. [90] ont étudié à l'échelle laboratoire la gazéification à l'air en lit fluidisé d'un CSR issu d'OMR (S=0,5%*m*). Leurs analyses ont montré que la teneur en H₂S est relativement stable quand on augmente le ER de 0,2 à 0,4, et qu'elle est de l'ordre de 500 ppmv. L'étude de l'impact de la température (de 750 à 900°C) montre elle aussi une teneur stable de l'ordre de 500 ppmv. Le et al. [63] ont mesuré les teneurs en H₂S et COS lors de la gazéification à l'air en lit fixe co-courant de CSR Bois. A l'échelle laboratoire, la concentration en H₂S était de l'ordre de 100 ppmv et celle de COS de l'ordre de 10 ppmv. A l'échelle industrielle, la teneur en H₂S était fluctuante, entre 200 et 400ppmv, alors que la teneur en COS était comprise entre 6 et 17ppmv.

2.3. Les composés azotés

Pour les composés azotés, il n'y a que très peu de publication qui s'intéressent à ces composés en gazéification à l'air, et de plus, les analyses effectuées s'intéressent quasi exclusivement à NH₃ et HCN. Arena et Di Gregorio [88] ont relevé, lors de la gazéification à l'air en lit fluidisé d'un CSR issu d'OMR (N=0,68%*m*), des teneurs en NH₃ de 2,7 à 134 mg/Nm³ (3,6 à 177 ppmv) suivant les conditions opératoires. Berrueco et al. [89] ont analysés les teneurs en NH₃ et HCN lors de la gazéification à l'air en lit fluidisé en à l'échelle laboratoire (0,3-0,5 g/min) d'un CSR issu d'OMR (N=0,8%*m*). Avec un ER fixé à 0,31 ils ont relevé des teneurs en HCN de 155 à 424 mg/Nm³ (129 à 352 ppmv) alors que la teneur en NH₃ était toujours sous les 4 mg/Nm³ (5 ppmv). Pinto et al. [90] ont étudié à l'échelle laboratoire la gazéification à l'air en lit fluidisé d'un CSR issus d'OMR (N=0,8%*m*). Leurs analyses ont montré des teneurs en NH₃ allant de 3000ppmv (ER=0,2) à 5000ppmv (ER=0,4). L'augmentation de température de 750 à 900°C a fait passer la teneur en NH₃ de 2000ppmv à environ 600ppmv. Broer et al. [91] ont malheureusement montré que les méthodes de collecte des polluants impactent fortement les résultats sur les teneurs en HCN. Ainsi, si des solvants sont utilisés pour éliminer les goudrons du flux gazeux, ou que le NH₃ est analysé sur le même train d'échantillonnage avant HCN, cela peut entraîner un piégeage prématuré du HCN et donc une sous-estimation qui peut atteindre jusqu'à 93%.

2.4. Les métaux lourds

Les analyses de la distribution de métaux lourds ne sont pas non plus très fréquentes dans les études scientifiques sur la gazéification à l'air de CSR. Le Rong et al. [92] ont étudié la toxicité des cendres obtenues par co-gazéification à l'air en lit fixe co-courant de mélanges de plaquettes de bois et de de boues de STEP (0-10-20-30%*m* de boues). En comparaison des cendres obtenues avec les plaquettes de bois, les cendres du mélange 20% de boues montrent des teneurs en chrome, fer et aluminium plus élevées : 0,12%*m* Cr, 4,46%*m* Fe et 0,74%*m* Al contre <0,1%*m* Cr, 1,32%*m* Fe et 0,49%*m* Al, respectivement.

Arena et Di Gregorio [88] se sont intéressé notamment aux compositions en métaux lourds des particules avant et après gazéification à l'air en lit fluidisé. Ils utilisent le « facteur d'enrichissement - FE » comme paramètre pour quantifier la distribution des métaux lors de la gazéification. Ce facteur est défini par :

$$FE = \frac{\text{Concentration en métal après gazéification}}{\text{Concentration en métal avant gazéification}} * \frac{\% \text{cendres du combustible}}{100} \quad \text{Eq. 2.4-1}$$

En reprenant chaque terme de l'équation et en les remplaçant par leurs définitions, on obtient :

$$FE = \frac{\frac{m_{\text{métal}}^{\text{après}}}{m_{\text{cendres}}^{\text{fines}}}}{\frac{m_{\text{métal}}^{\text{avant}}}{m_{\text{combustible}}}} * \frac{\frac{m_{\text{cendres}}^{\text{combustible}}}{m_{\text{combustible}}}}{100} \quad \text{Eq. 2.4-2}$$

Ils calculent alors le FE pour le résidu resté dans le lit et les particules recueillies dans le cyclone. Sur les différents métaux analysés pour le résidu resté dans le lit, on peut remarquer une accumulation notable ($FE > 1$) pour le chrome ($FE \approx 3$), le fer ($FE \approx 1,7$), le magnésium ($FE \approx 11$), le manganèse ($FE \approx 1,2$), le nickel ($FE \approx 7$) et le silicium ($FE \approx 1,8$). Pour les particules fines récoltées au cyclone, il y a une accumulation notable ($FE > 1$) pour l'aluminium ($FE \approx 1,5$), le plomb ($FE \approx 1,8$), le cuivre ($FE \approx 2,5$) et le zinc ($FE \approx 3,2$). On notera aussi qu'il y a des métaux pour lesquels le facteur d'enrichissement est inférieur à 1 pour les fines du lit et du cyclone, ce qui signifie que ces métaux n'ont pas été retenus et ont continué leur chemin avec le syngaz. Ces métaux sont le cobalt ($FE < 0,7$), l'antimoine ($FE < 0,4$), l'arsenic, cadmium, mercure, vanadium et sodium ($FE < 0,2$).

Les analyses de polluants en gazéification à l'air de CSR sont focalisées sur les mêmes composés qui sont retrouvés en gazéification à l'air de biomasse. L'utilisation de CSR en gazéification est récente, ajoutée à cela une très grande variété des CSR possibles (matériaux purs ou en mélange), les études n'ont pas encore balayé l'ensemble des polluants qui peuvent être rencontrés en gazéification de biomasses ou de charbons, comme :

- Les phénols, les aromatiques autres que BTEX et HAP
- les composés soufrés plus lourds que H_2S et COS comme le CS_2 ou le thiophène,
- Les composés azotés autres que NH_3 et HCN, comme la pyridine
- L'ensemble des éléments inorganiques, des majeurs (Ca, P, K) aux mineurs (métaux lourds et autres métaux)

3. Equipements et méthodes d'analyses expérimentales

3.1. Syngaz

3.1.1. Analyse en ligne du syngaz : traces de H₂S, NH₃ et HCN

Durant nos travaux, une investigation a été menée pour augmenter le nombre de molécules identifiées et si possible quantifiées par l'analyse en ligne en μ GC-TCD. Comme présenté dans le chapitre 2 section 2.2 page 62, les CSR montrent de hautes teneurs en soufre et azote. Parallèlement, les études bibliographiques de ce chapitre (section 1 page 158 et section 2 page 165) ont montré qu'en gazéification de bois ou de CSR, les composés soufrés et azotés majoritaires retrouvés dans le syngaz sont H₂S d'un côté et NH₃ et HCN de l'autre. De ce fait, on s'est intéressé à pouvoir identifier et quantifier ces 3 molécules en μ GC-TCD lors des analyses en ligne (le protocole d'analyse de la μ GC-TCD est présenté chapitre 3 section 3.3.1.2 page 101). Les propriétés de ces 3 molécules sont présentées dans la Table 34, on y a aussi représenté les propriétés de la molécule d'eau :

Table 34 : Moment dipolaire, masse molaire et temps de rétention sur la colonne PPQ de H₂S, NH₃, H₂O et HCN

Molécules	Moment Dipolaire - D	Masse molaire - g/mol	Temps de rétention - min
H ₂ S	0,98	36	1,15
NH ₃	1,47	17	3,2
H ₂ O	1,85	18	2,8
HCN	2,99	27	4,74

La colonne PPQ étant polaire, elle semble apte à séparer ces molécules. La séparation sur cette colonne se fait aussi suivant la taille des molécules. Des bouteilles de gaz étalons ont été utilisées pour déterminer les temps de rétention de chaque molécule et effectuer une calibration. Pour le H₂S, 3 bouteilles ont été utilisées, de concentrations 5, 102 et 1007 ppmv dans du diazote. Pour le NH₃, on a utilisé une bouteille de concentration 1000 ppmv dans du diazote. Pour le HCN, on a utilisé une bouteille de concentration 24 ppmv dans du diazote. Les temps de rétention obtenus sont reportés dans la Table 34. Les temps de rétention étant bien séparé les uns des autres, une identification, ainsi qu'une quantification de ces molécules est *a priori* possible.

L'analyse du syngaz se fait après passage du syngaz par le « Tar Protocol », donc après barbotage dans l'isopropanol. Des tests préliminaires ont montré que l'identification de HCN n'est pas possible sur du syngaz après « Tar Protocol ». On suppose un piégeage du HCN dans l'isopropanol, étant donné que cela a été observé lorsqu'il y a un barbotage dans l'acétone [91]. Nous avons donc abandonné cette mesure de HCN. L'analyse de teneurs élémentaires en C-H-N étant faites pour l'isopropanol, l'azote contenu dans le HCN est tout de même quantifié, mais on ne pourra pas fournir de donnée sur les teneurs en HCN dans le cadre de cette étude.

Nous avons donc choisi de travailler avec des temps d'analyse du syngaz en μ GC-TCD de 3,5 min (au lieu de 1,1 min habituellement utilisé). Cela a eu pour conséquence de réduire, d'un facteur d'environ 3, la fréquence d'acquisition des teneurs en gaz permanents majoritaires composant le syngaz.

3.1.2. Analyse hors ligne du syngaz : Composés soufrés par GC-FPD

Les analyses hors ligne du syngaz ont été faites sur les échantillons prélevés grâce aux sacs de 0,6 L. Les analyses ont été faites dans les laboratoires de l'unité de recherche MACS de l'Institut Charles Gerhardt Montpellier (UMR 5253). L'analyse des échantillons a été faite par chromatographie gazeuse couplée à un détecteur photométrique de flamme ou encore FPD (FPD pour *Flame Photometric Detector* en anglais) sur un équipement Shimadzu 2014 équipé d'une colonne ZB-50. Le principe de fonctionnement d'un FPD est détaillé à l'annexe K.

3.1.2.1. Etalonnage du FPD :

L'étalonnage s'est fait avec 3 bouteilles de gaz étalon H_2S à 3 concentrations différentes : 5, 102 et 1007 ppmv, ce qui correspond aux concentrations en soufre (S) de 5, 102 et 1007 ppmv. Pour chaque standard, 3 répétitions ont été faites.

L'équation d'étalonnage obtenue est :

$$C_S = p * A^{\frac{1}{n}} = 0,00514 * A^{\frac{1}{1,8}} \quad \text{Eq. 3.1-1}$$

C_S : concentration en ppm de H_2S ou ppm-S

A : aire du pic en $\mu V \cdot \text{min}$

On peut noter que la valeur de n trouvée pour notre étalonnage (1,8) est très proche de la valeur de 1,81 pour le H_2S reportée par Burnett [93]. Les valeurs expérimentales de n pour différents composés soufrés sont (avec des paramètres opératoires pour une réponse optimisée avec H_2S) :

Table 35 : Valeurs de n expérimentales pour plusieurs composés soufrés

Nom	Formule	n [93]	n [94]
Sulfure d'hydrogène	H ₂ S	1,81	1,9
Sulfure de carbonyle	COS	-	1,8
Dioxyde de soufre	SO ₂	1,73	1,6
Disulfure de carbone	CS ₂	-	2,4
Méthyl mercaptan	CH ₃ SH	2,00	2,3
Sulfure de diméthyle	CH ₃ SCH ₃	1,70	2,3
Thioanisole	CH ₃ SC ₆ H ₅	1,82	-
Sulfure de diphényle	C ₆ H ₅ SC ₆ H ₅	1,96	-
Phényl mercaptan (thiophénol)	C ₆ H ₅ SH	1,70	-
Disulfure de diphényle	C ₆ H ₅ SSC ₆ H ₅	1,48	-
Disulfure de diméthyle	CH ₃ SSCH ₃	1,78	2,2
Diméthylsulfoxyde	CH ₃ SOCH ₃	1,96	-
Sulfate de diméthyle	CH ₃ SO ₂ CH ₃	1,69	-

Le fait que la réponse soit en loi puissance implique que la concentration calculée est très sensible à la valeur de n. Par exemple, si on a un pic dont l'aire est de 51×10^6 uV.min (100 ppm dans le cas de H₂S), les concentrations calculées en fonction de la valeur de n varient entre 37 ppm pour n=2 et 241 ppm pour n=1,65 (cf. Table 36). Or nous avons vu qu'il existe en pratique une valeur de n par composé soufré.

Table 36 : Concentrations de Soufre (ppmS) pour une aire donnée ($A = 51 \times 10^6$ µV.min) en fonction de la valeur de n

n	2	1,95	1,9	1,85	1,8	1,75	1,7	1,65
Concentration calculée - ppmS	37	46	59	75	98	130	176	241

On peut représenter l'écart relatif sur la concentration en soufre (S) calculée en fonction de la valeur de n :

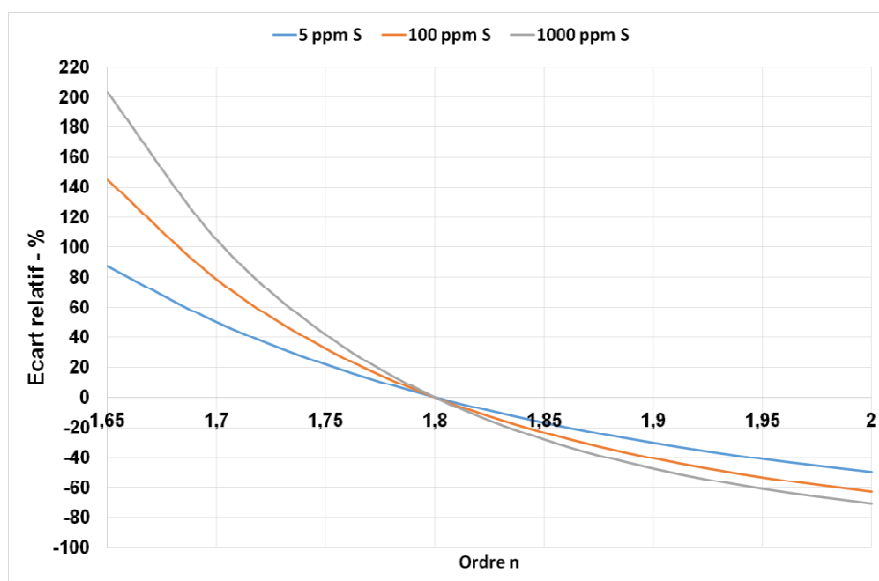


Figure 62 : Ecart relatif sur la concentration en soufre (S) calculée en fonction de la valeur de n pour 3 concentrations en soufre

On peut voir que les écarts sont relativement important dès que n s'éloigne de 1,8. Etant donné qu'on ne connaît pas les valeurs de n pour les autres composés sur le FPD étalonné, nous avons choisi de garder l'équation d'étalonnage relative au H₂S mais de préciser que les valeurs de concentrations obtenues sont en « ppm_{équivalent H₂S} ».

Par exemple, si on a un pic dont l'aire est de 51×10^6 uV.min, alors la concentration calculée sera de 100 ppm_{équivalent H₂S}.

3.2. Condensables

Les matières condensables contenues dans le syngaz sont piégées par le « Tar Protocol » dans la solution d'isopropanol, ou dans les flacons de garde froids. En gazéification, on retrouve principalement de l'eau ainsi que des composés organiques, appelés « goudrons ». Nous présentons ici les équipements utilisés pour analyser les goudrons. La mesure de la teneur en eau est détaillée au chapitre 3 section 3.3.1.3 page 103.

3.2.1. Quantification des goudrons par analyse en GC-MS

La quantification des goudrons s'est faite par chromatographie gazeuse (GC) couplée à un spectre de masse, ou *Mass Spectrum* en anglais d'où l'abréviation MS. Le chromatographe est un Agilent 6890 équipé d'une colonne Agilent DB1701 couplé à un spectromètre de masse Agilent 5975. Une base de données contient l'étalonnage de 81 composés. La liste de ces composés ainsi que le nom des familles sous lesquelles ces composés sont regroupés dans ce document sont reportés en annexe L dans la Table 54.

3.2.1.1. Préparation des échantillons

Un volume de 2 mL d'isopropanol est prélevé, puis filtré sur un micro-filtre de 0,45µm d'ouverture. Un volume de 1 mL est prélevé et transféré dans un vial, auquel est ajouté un volume de 100 µL d'un mélange contenant 4 étalons standards deutérés (acide acétique-D4, phénol-D6, toluène-D8 et phénanthrène-D10) de concentrations connues permettant la quantification des espèces condensables préalablement étalonnées. Le vial est ensuite fermé et introduit sur un passeur d'échantillon automatisé.

La séquence d'analyse est complètement automatisée. 1µL d'échantillon est prélevé dans le vial à l'aide d'une seringue puis injecté dans le GC-MS. Les spécifications de la GC-MS et les paramètres de la méthode d'injection sont détaillés en annexe M.

3.2.1.2. Analyse des résultats

L'identification de chaque composé se fait par comparaison du spectre de masse du composé inconnu avec la base de données de spectres NIST 2011. Elle est réalisée en mode *full scan*, incluant donc tous les ions ayant un rapport masse/charge (m/z) compris entre 35 et 500. La quantification est réalisée en mode SIM (anglais pour *Selected Ion Monitoring*) à partir de l'ion majoritaire de chaque composé, ce qui augmente la sensibilité de l'analyse par rapport au mode *full scan*.

L'étalonnage de chaque composé permet de retrouver les concentrations exprimées en mg/L d'isopropanol. On peut alors retrouver les concentrations dans le gaz de synthèse de chaque composé à partir du volume de gaz échantillonné et du volume d'isopropanol utilisé pour l'échantillonnage.

3.2.2. Analyse qualitative des composés soufrés dans l'isopropanol

L'analyse des composés soufrés contenus dans l'isopropanol s'est faite de la même manière que les analyses des composés soufrés dans le gaz, à l'aide d'un GC-FPD. Cependant, les analyses ont été faites sur l'isopropanol du 1^{er} bulleur principalement. Des analyses complémentaires ont aussi été faites sur l'isopropanol du 3^{ème} bulleur, du 5^{ème} bulleur, et sur la totalité de l'isopropanol.

Le gaz arrivant chaud sur le 1^{er} bulleur, l'isopropanol initialement présent est entraîné dans les bulleurs suivants. De plus, les goudrons les plus lourds ainsi que de l'eau condensent dans ce premier bulleur, conduisant à une modification importante de la composition de la solution dans le 1^{er} bulleur. Ne connaissant pas la proportion d'isopropanol exacte dans le 1^{er} bulleur, les résultats obtenus ne permettent pas d'effectuer une quantification des composés soufrés, mais seulement une analyse qualitative.

3.3. Solides résiduels

Après chaque test, le résidu restant dans le réacteur ainsi que les fines particules récupérées par le cyclone ont été collectés et échantillonnés pour analyse.

3.3.1. Analyses physico-chimiques

Les analyses immédiates (humidité, cendres et teneur en matière volatile) et les analyses élémentaires (carbone, hydrogène, azote) des résidus et fines particules ont été faites au laboratoire BioWooEB. La détermination des teneurs en soufre, chlore et métaux lourds a été faite par le laboratoire SOCOR. Toutes les analyses ont été faites selon les mêmes normes que pour le combustible initial, c'est-à-dire selon les normes relatives à l'analyse de CSR.

4. Résultats et discussion

Nous présentons maintenant les résultats concernant les polluants retrouvés et analysés suite aux tests effectués à l'échelle pilote. Nous commencerons par nous intéresser aux goudrons, puis nous examinerons les polluants soufrés, ensuite les polluants azotés, et les teneurs en métaux dans les solides résiduels. Nous finirons par une analyse des billes retrouvées dans les résidus après les tests de gazéification avec le Mélange C.

4.1. Condensables organiques ou « Goudrons »

Dans cette partie nous présentons les résultats des analyses de GC-MS des goudrons présents dans l'isopropanol échantillonnés par le « Tar Protocol ». Nous allons d'abord présenter un bilan global puis regarder en détails les familles de composés aromatiques, les phénols et les HAP.

4.1.1. Bilan global

Avant de rentrer dans les détails de la quantification des goudrons, on peut déjà regarder la formation des goudrons dans son ensemble en fonction des conditions et des combustibles. La Figure 63 illustre la teneur en goudrons dits « gravimétriques » dans le syngaz en fonction de l'*Equivalence Ratio* (ER) pour chaque test.

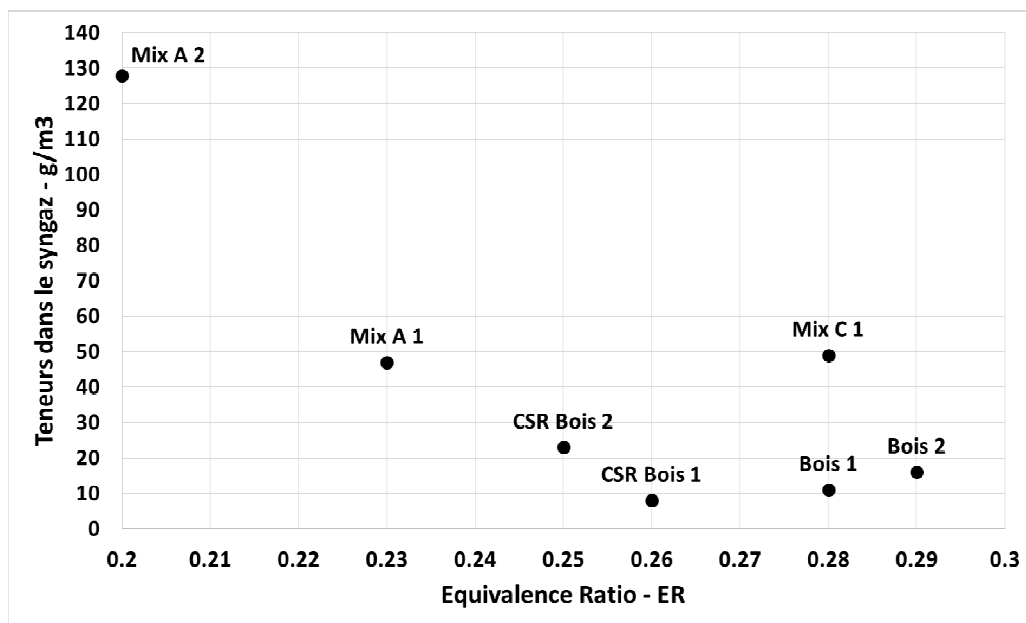


Figure 63 : Teneurs en goudrons gravimétriques dans le syngaz en fonction du ER

De prime abord, on constate une diminution de la teneur en goudrons avec une augmentation de l'ER, ce qui est aussi observé de manière général en gazéification de bois [54]. Cependant,

en écartant le Mélange A 2, la tendance n'est plus aussi claire. Aussi, on constate des concentrations proches pour le Mélange A 1 et le Mélange C 1, alors que leur ER sont bien différents (0,23 contre 0,28, respectivement).

La diminution de la teneur en goudrons par l'augmentation de l'ER semble être valide pour le mélange A et le CSR Bois pris indépendamment, cependant pas pour le Bois. De plus, on montre dans la suite que les teneurs en goudrons identifiés sont similaires entre les 2 tests pour un combustible donné. Ce qui implique que la variation de la teneur totale en goudrons n'est pas due à la variation des concentrations de chaque composés quantifié, mais *a priori* à l'augmentation du nombre de composés présents.

L'analyse des composés organiques par GC-MS permet l'identification et la quantification de 81 composés. Ces composés sont regroupés en 12 familles de molécules. En considérant la teneur en goudrons dits « gravimétriques » calculée par différence comme la totalité des goudrons, on peut représenter la concentration de chaque famille en tant que proportion de cette teneur, ce qui est représenté sur la Figure 64.

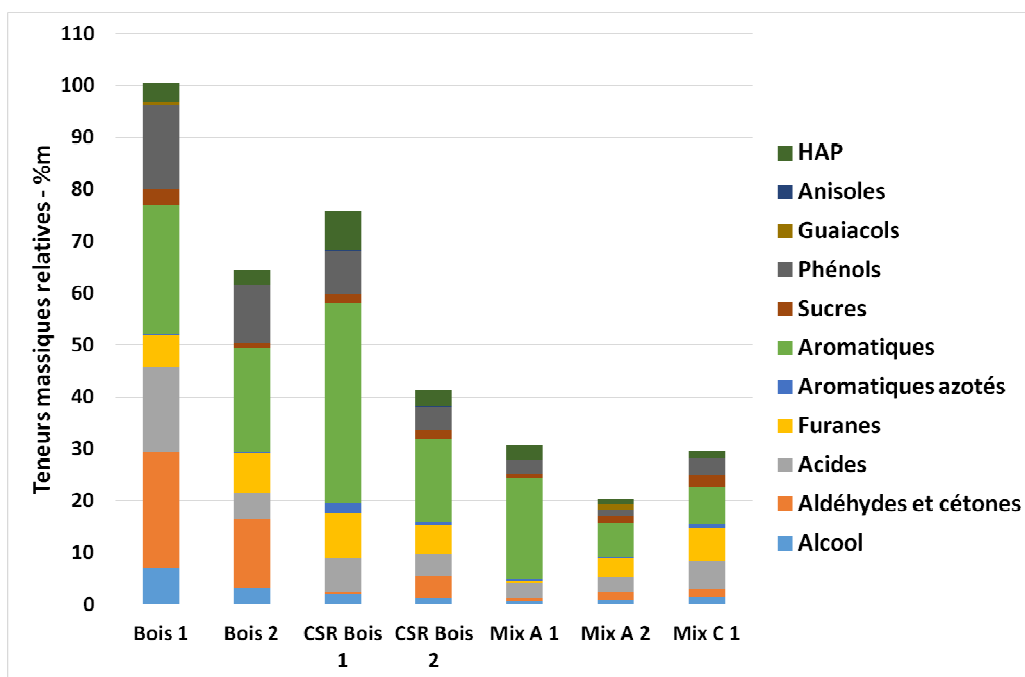


Figure 64 : Bilan de l'identification et la quantification des goudrons par rapport à la masse totale de goudrons mesurée

Premièrement, on peut noter une quantification détaillée relativement importante pour le Bois, expliquant 64 à 101% de la masse de goudrons récoltée. Le CSR Bois montre des quantifications atteignant 41 à 76% de la masse de goudrons. Les mélanges A et C ont des taux de quantification plus faibles, compris entre 20 et 31%. La représentation en valeur absolue montre une plus grande quantité de goudrons quantifiés avec les CSR (Figure 65), mais aussi l'importance en masse de la fraction non-identifiée. Nous présentons à la section 4.1.2.1 de ce chapitre (page 178) que cette fraction non-identifiée semble contenir de nombreuses molécules ayant dans leur structure un cycle benzénique.

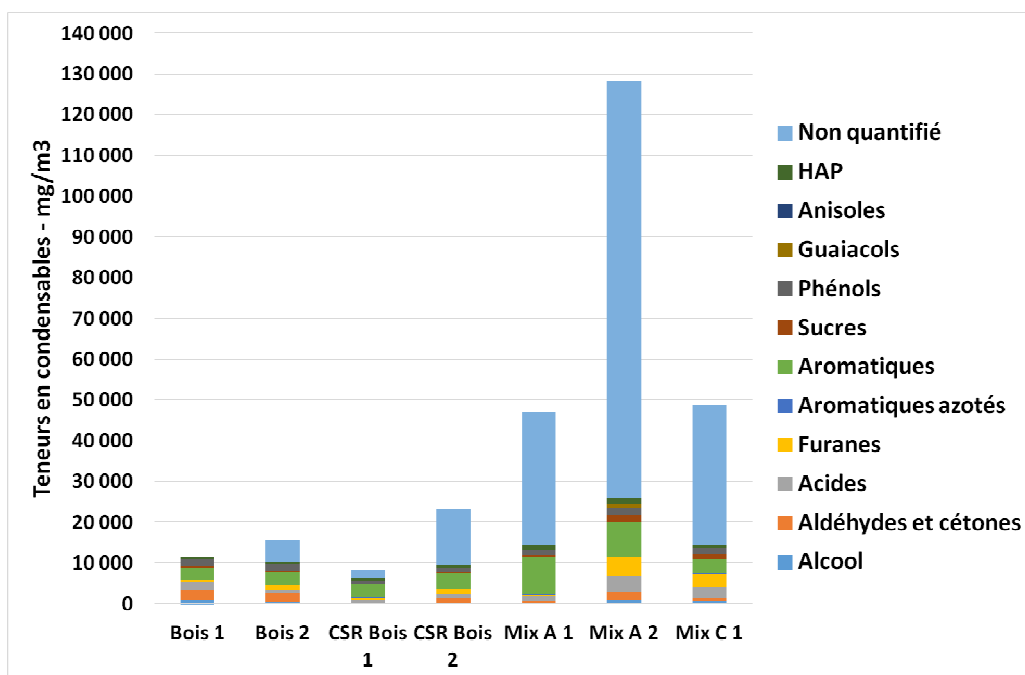


Figure 65 : Teneurs des goudrons dans le syngaz exprimées par famille de composés

4.1.1.1. Les goudrons « primaires »

Les composés oxygénés comme les alcools, les aldéhydes et cétones, les acides, les furanes, les guaiacols et anisoles sont considérés comme des goudrons « primaires » [54]. Ces goudrons se forment à des températures de l'ordre de 450-500°C et sont détruits lorsque la température dépasse les 800°C. Ils sont typiquement issus d'un procédé de pyrolyse. Les tests ayant été fait en batch, dans les premiers moments, le fonctionnement du réacteur n'est pas stable comme présenté au chapitre 3 section 5.1.1 page 110. Cela conduit alors ne pas dégrader correctement ces goudrons, qui se retrouvent alors dans le syngaz. On retrouve ces goudrons typiquement lors des phases de démarrage des gazogènes, lorsque le réacteur n'est pas chaud, et que les réactions de craquage ne sont pas encore bien établies. La présence de goudrons « primaires » et « tertiaires » est aussi symptomatique de la présence de passages préférentiels dans le réacteur [54], réduisant alors le temps de séjour des goudrons dans le réacteur, et donc leurs dégradations. Nous rappelons que ce réacteur n'a pas été conçu à la base pour de la gazéification à l'air de combustible non carbonisé, expliquant alors ces performances dégradées.

Comme on peut le voir sur la Figure 66, les goudrons primaires représentent une grande partie des goudrons quantifiés pour le Bois, avec une proportion de 30 à 56% de la masse des goudrons. Pour les goudrons de CSR Bois, la proportion est un peu plus faible mais représente tout de même de 17 à 19% des goudrons. Le fonctionnement batch choisi dans cette étude explique en partie les hautes teneurs en goudrons trouvées dans le syngaz par rapport aux teneurs normalement observées (point décrit au chapitre 3 section 5.3.2 page 122). Effectivement, en fonctionnement continu la part de ces goudrons primaires devrait être beaucoup plus faible. Les goudrons primaires pour le Mélange A montrent une proportion de 5 à 11% des goudrons.

Dans le cas du Mélange A test 2, la famille des Furanes représente 4% de la masse des goudrons (Figure 64). Or le principal composé dans la famille des furanes est le 2,5 diméthylfurane qui représente à lui seul 88%_m des Furanes. On peut aussi noter la présence de benzofurane. Ces deux composés représentent 91%_m des furanes du Mélange A test 2. Cela réduit donc la proportion de goudrons réellement « primaires » et augmente la proportion de goudrons « tertiaires ».

Pour le Mix C, la proportion de goudrons « primaires » atteint 17%_m des goudrons, avec là aussi une proportion importante de furanes (6%_m), qui sont composés uniquement de 2,5-diméthylfurane et de benzofurane, aucun autre furane n'ayant été identifié.

4.1.1.2. Les goudrons « secondaires »

Les composés faisant parties de la famille des Phénols sont considérés comme des goudrons « secondaires » qui commencent à se former à 500°C et qui existent sur une large gamme de température, jusqu'à 950-1000°C [54]. Comme présenté sur la Figure 66, la part de ces goudrons « secondaires » est importante dans le cas du Bois (11 à 16%_m des goudrons). Elle est légèrement plus faible pour le CSR Bois (5 à 8%_m) et beaucoup plus faible dans le cas des Mélanges A et C (entre 1 et 3%_m). Une analyse plus détaillée des phénols est présentée dans ce chapitre à la section 4.1.2.2 page 183.

4.1.1.3. Les goudrons « tertiaires »

Les composés de la famille « Aromatiques » ainsi que de la famille HAP sont typiquement des goudrons dits « tertiaires » [54]. Ils commencent à se former à des températures supérieures à 650-700°C. Ils représentent la majeure partie des goudrons de gazéification.

La part des goudrons tertiaires varie entre 8 et 48%_m selon le combustible (Figure 66). Cependant, cela n'est pas représentatif de la totalité des goudrons. En effet, la part de goudrons non-quantifiés est très importante pour les CSR (jusqu'à 80%_m).

Nous présentons une analyse plus détaillée des goudrons de la famille des « Aromatiques » dans ce chapitre à la section 4.1.2.1 page 178.

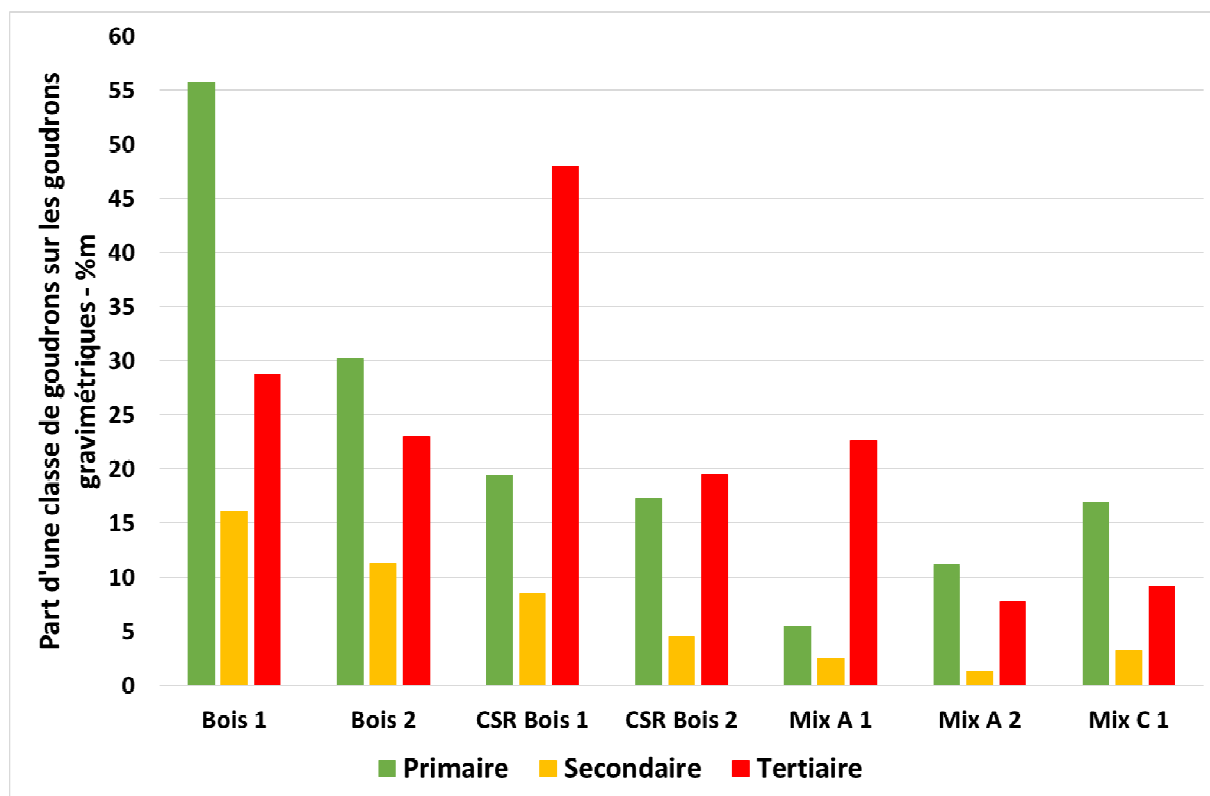


Figure 66 : Distribution des goudrons entre classe primaire, secondaire et tertiaire

4.1.2. Identifications des principaux composés organiques

Parmi toutes les familles de goudrons présentées, certaines montrent un intérêt plus important lorsqu'on considère les critères environnemental et sanitaire. Ainsi on retrouve trois familles de composés qui sont problématiques en gazéification à l'air, à savoir les « Aromatiques », les « Phénols » et les HAP. Nous présentons dans la suite, les concentrations détaillées des différents composés appartenant à ces trois familles.

4.1.2.1. « Aromatiques »

Le terme « Aromatique » utilisé ici fait référence aux neuf molécules hydrocarbures aromatiques suivantes : benzène, toluène, éthylbenzène, méta et para-xylène (m+p)-xylène, orthoxylène, styrène, indène, 2-méthylindène et phényléthène.

Ces composés ont pu être identifiés et quantifiés par analyse en GC-MS. Les résultats des concentrations dans les syngaz issus de chaque combustible sont présentés sur la Figure 67. Les valeurs sont les moyennes des concentrations des deux séries de tests, et les barres montrent l'écart entre la valeur minimale et maximale.

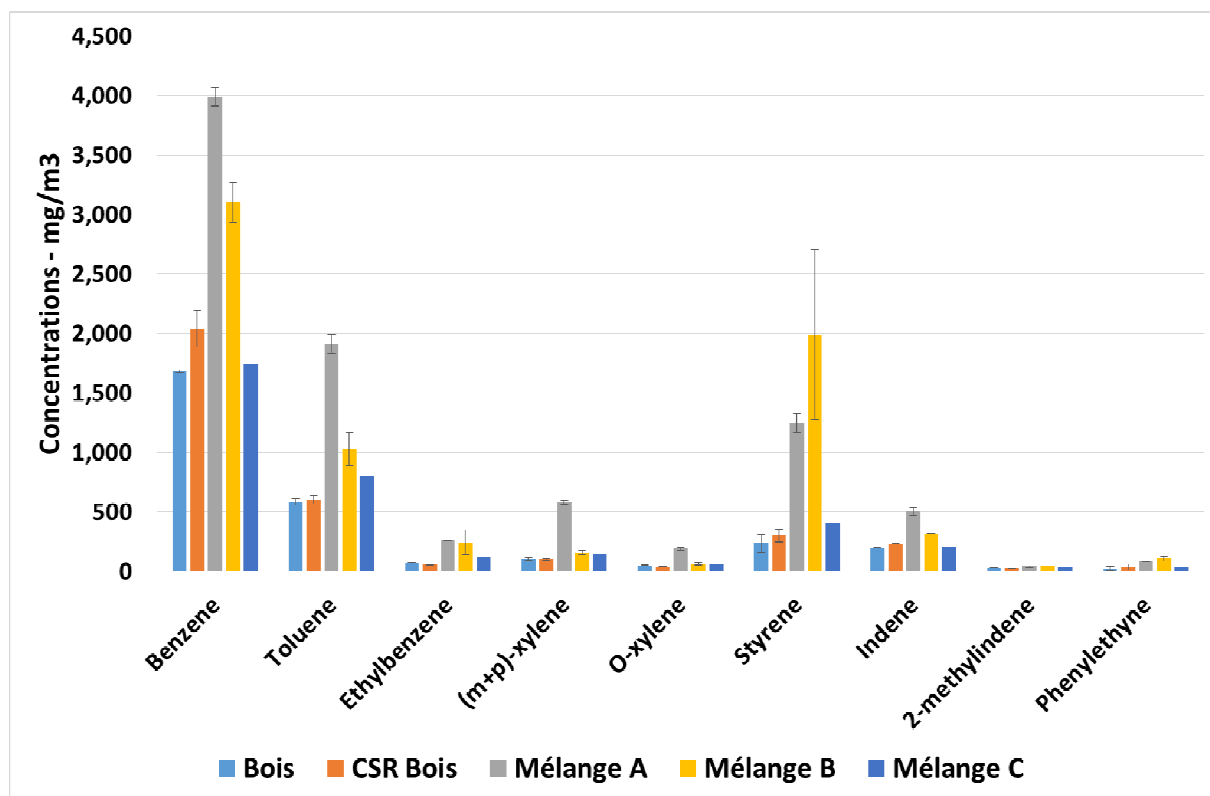


Figure 67 : Concentrations dans le syngaz des composés de la famille des « Aromatiques »

De façon générale, le benzène est le composé majoritaire de cette famille, suivi par le toluène. Ensuite on retrouve le styrène et l'indène. Les autres composés sont, dans l'ensemble, en faibles concentrations.

Le Bois, le CSR Bois et le Mélange C montrent des concentrations en aromatiques très similaires. En ce qui concerne les 4 principaux composés, les teneurs en benzène varient entre 1700 et 2000 mg/m³, les teneurs en toluène varient entre 600 et 800 mg/m³, les teneurs en styrène varient entre 230 et 400 mg/m³ et les teneurs en indène varient entre 200 et 230 mg/m³.

Ces résultats étaient attendus étant donné la similarité de composition entre le Bois et le CSR Bois. La structure de la boue de STEP est différente de celle du bois, mais reste quand même constituée de biomasse.

Le mélange A montre des concentrations très supérieures, par rapport aux autres combustibles. Ces hautes concentrations peuvent être expliquées par la composition même de la gomme des pneus. En effet, les gommages de pneu sont produites à partir notamment de caoutchouc naturel (du cis-1,4-polyisoprène), et de gomme synthétique dont la gomme SBR (pour Styrène-Butadiène), dont un exemple de structure est proposée sur la Figure 68. Suivant le type de gomme, on retrouve du SBR à hauteur de 30 à 46% de la gomme de pneus [95]. La structure même de la gomme de pneu contient donc des précurseurs à la formation de composés aromatiques. Il semble donc que pour les pneumatiques ces composés ne puissent être considérés comme « tertiaires », car la décomposition de la gomme suit un autre schéma que du bois.

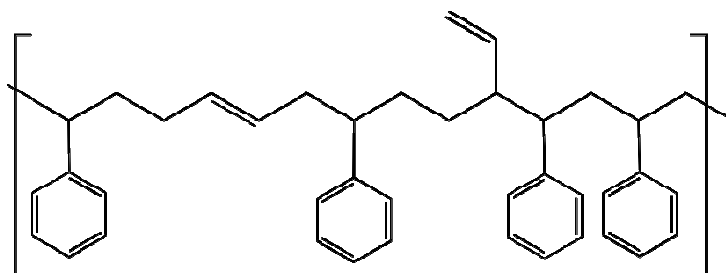


Figure 68 : Structure chimique du polymère de SBR

La superposition des chromatogrammes de GC-MS pour les goudrons issus de chaque combustible permet de mettre en évidence le nombre très important de pics et donc de composés. Les principaux composés identifiés sur la période de temps de rétention compris entre 10 et 28min sont reportés en Figure 71. Cette portion correspond aux composés aromatiques allant du toluène à l'indène.

Sur cette portion du chromatogramme, on peut clairement distinguer que le signal des goudrons du Mélange A (noir) est toujours supérieur aux autres, et parfois même est le seul à montrer un pic (comme à 13,2min). Cela montre que les goudrons du Mélange A contiennent plus de composés mais aussi en plus grandes proportions. Par exemple, on remarque trois pics qui n'existent qu'avec le Mélange A, aux temps de rétention 21,9 min, 22,1 min et 22,5 min. En analysant le spectre de masse produit à ces temps particulier, on peut essayer d'estimer le composé inconnu. En comparant avec la base de données NIST, il semblerait que ces trois pics correspondent aux composés méthylstyrène (CAS: 98-83-9), 1,2,3-triméthylbenzène (CAS: 526.73.8) et au R-Limonène (CAS: 5989-27-5), respectivement.

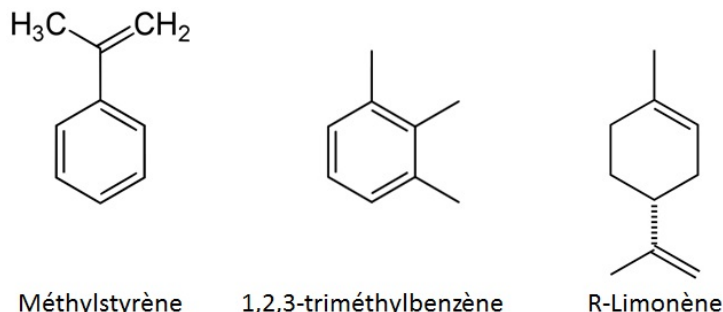


Figure 69 : Formule chimique du méthylstyrène, 1,2,3-triméthylbenzène et du R-Limonène

Les deux premiers composés sont des aromatiques et le troisième montre une structure proche du méthylstyrène, mais sans aromaticité du cycle. On peut raisonnablement penser que beaucoup d'autres composés sont présents dans les goudrons du Mélange A, dont une bonne partie de composés pouvant appartenir à la famille des « Aromatiques ».

Pour le Mélange B, les quelques résultats qui ont pu être obtenus semblent montrer une similarité avec le Mélange A. Les teneurs en benzène et styrène sont très élevées. Cela paraît cohérent étant donné que le CSR Plastiques utilisé contient du polystyrène, notamment sous forme expansé (cf photos des combustibles sur la Figure 15 page 61).

On notera les faibles écarts de concentrations entre les deux séries de tests, qui pourtant montraient de grandes variations de taux de quantification entre les deux séries (Figure 64).

Comme les composés identifiés montrent des concentrations stables, et que la fraction de non identifiés augmente, cela doit signifier que les composés non identifiés sont en plus grandes proportions et/ou qu'il y a plus de composés différents. Ainsi il devient difficile de comparer les combustibles entre eux sur la base des teneurs en goudrons étant données leurs compositions très différentes. Il semble alors plus rigoureux de considérer chaque combustible de façon indépendante. On peut représenter les concentrations de 4 aromatiques en fonction de l'ER, comme sur la Figure 70.

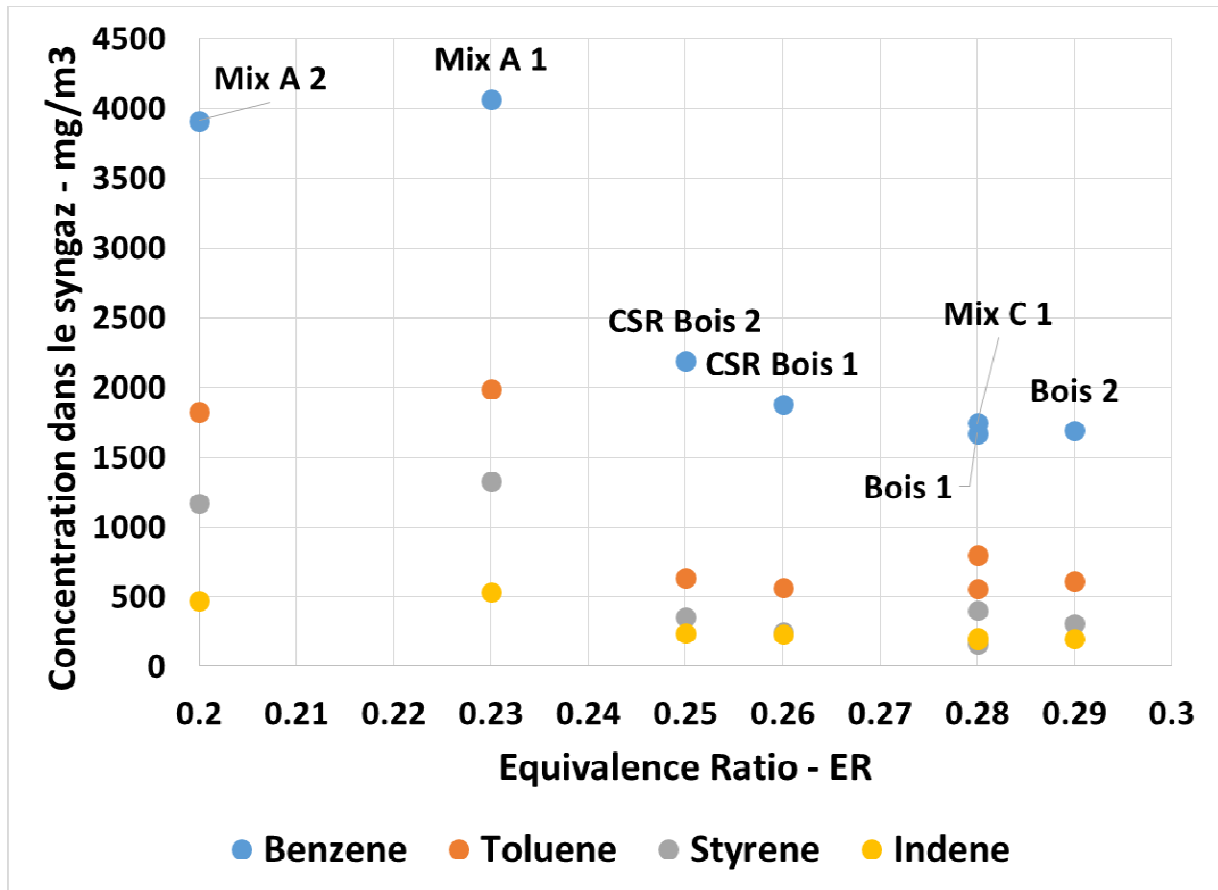


Figure 70 : Concentrations en 4 composés de la famille des « Aromatiques » en fonction du ER

On remarque alors qu'en considérant tous les combustibles comme étant équivalents, on retrouve un résultat classique qui est que l'augmentation de l'ER mène à une diminution des teneurs en goudrons [54]. Cependant, en considérant les combustibles de façon indépendante, ce constat n'est plus si clair. Pour le CSR Bois c'est plutôt le cas, mais pas pour le Mélange A, ni pour le Bois. Aussi, cela montre que les fortes teneurs en goudrons du Mélange A ne sont pas liées uniquement à de plus faibles ER par rapport aux autres combustibles.

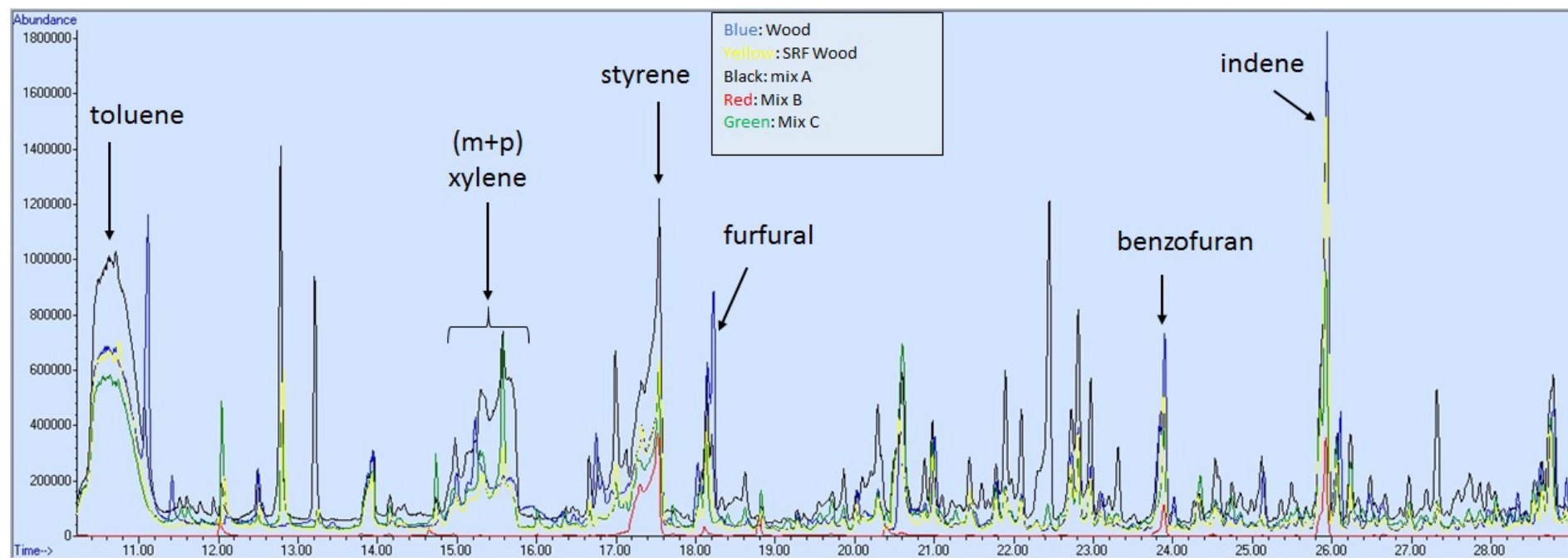


Figure 71 : Superposition des chromatogrammes de GC-MS pour les 5 combustibles

4.1.2.2. Phénols

Les composés qui ont pu être identifiés et quantifiés sont au nombre de sept, et sont : le phénol, le 2-méthylphénol, l'ensemble des deux molécules 3-méthylphénol et 4-méthylphénol, le 2,4-diméthylphénol, le 1-naphtalénol, le 2-naphtalénol et l'hydroquinone. On notera que le 1-naphtalénol, le 2-naphtalénol sont des molécules basées sur le naphtalène, mais ne semblent pas être considérés comme des HAP du point de vue de leur toxicologie. Les concentrations de ces sept molécules dans le syngaz sont présentées sur la Figure 72.

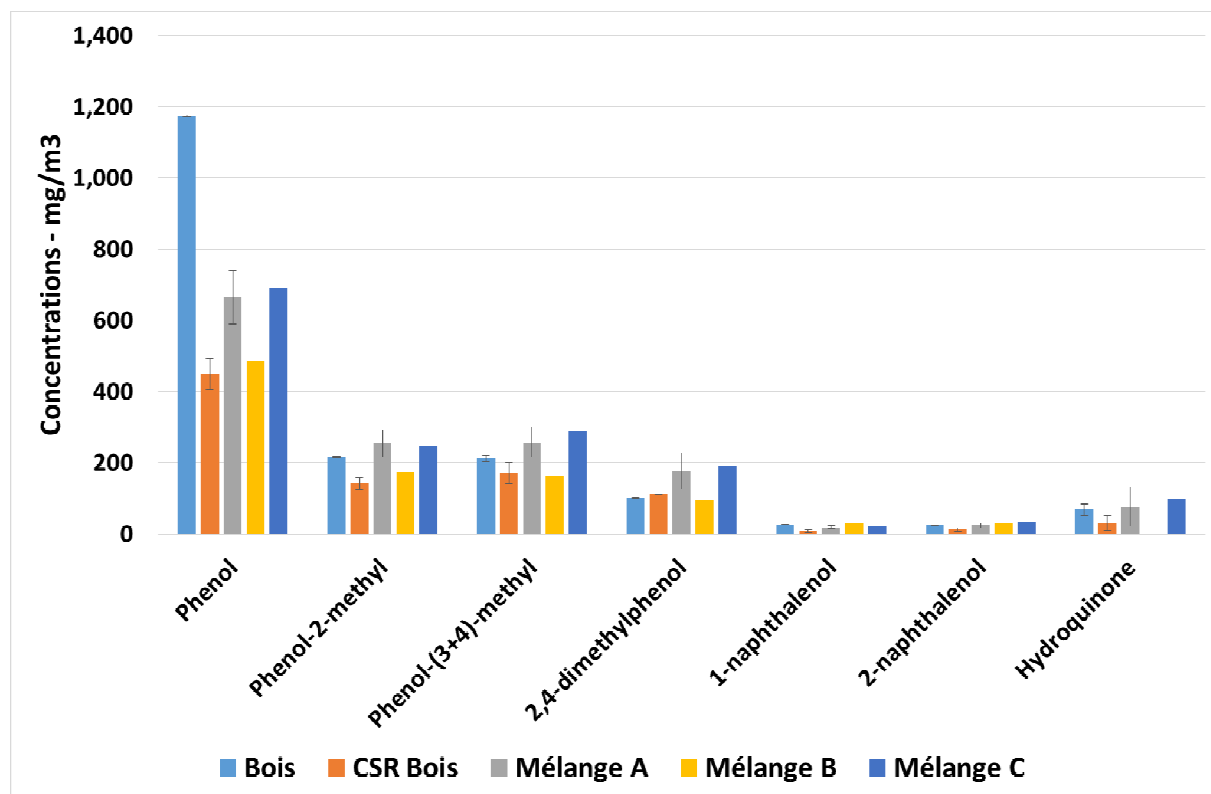


Figure 72 : Concentrations dans le syngaz des composés de la famille des phénols

Le composé principal de la famille des Phénols est le phénol, qui atteint 1174 mg/m^3 avec le Bois, alors que les teneurs sont plus faibles pour les CSR, comprises entre 450 et 691 mg/m^3 . On retrouve ensuite les dérivés du phénol dans des proportions similaires de l'ordre de 150 à 250 mg/m^3 pour le 2-méthylphénol et l'ensemble 3-méthylphénol et 4-méthylphénol. Les teneurs en 2,4-diméthylphénol sont légèrement plus faibles, de l'ordre de 90 à 200 mg/m^3 .

A part pour le phénol, les concentrations sont très proches entre chaque combustible. Pour le phénol, on remarque que le Bois montre une concentration multipliée par 2 en comparaison avec les CSR, y compris le CSR Bois.

4.1.2.3. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques – HAP

4.1.2.3.1. Aspect technique

Dans cette partie nous nous intéressons aux composés de la famille des HAP, et en particulier à 13 HAP qui ont pu être identifiés et quantifiés. Les résultats des concentrations dans le syngaz sont présentés Figure 73. Le laboratoire BioWooEB est en mesure d'identifier et de quantifier 3 HAP supplémentaires, à savoir le Benzo[ghi]perylène, le Dibenzo[ah]anthracène et l'Indeno[123cd]pyrène. Cependant, ces 3 composés n'ont pas été retrouvés dans les condensables.

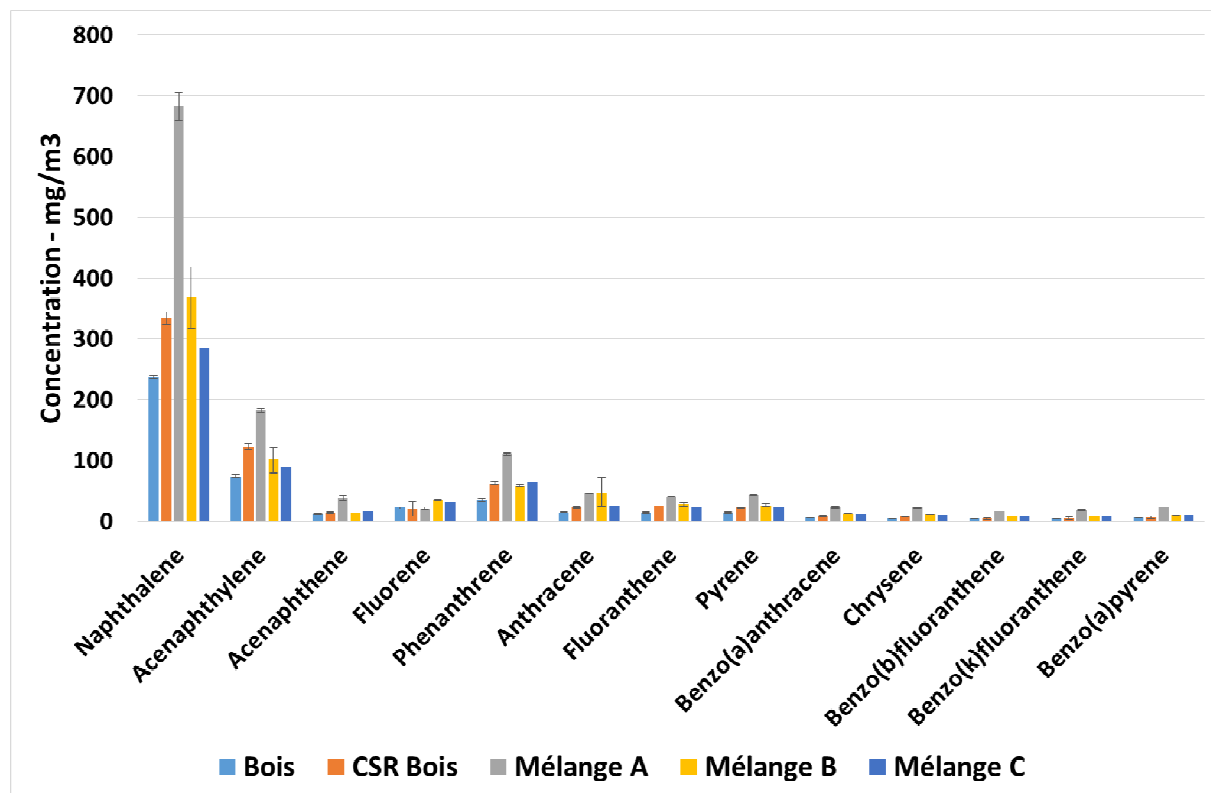


Figure 73 : Concentration dans le syngaz des composés de la famille des HAP

Parmi les 13 composés, le composé majoritaire dans le syngaz est le naphthalène, suivi par l'acenaphthylène et le phénanthrène. Les autres composés sont dans des proportions plus faibles et similaires entre elles.

Premièrement, on remarque les résultats concernant le Mélange A avec des concentrations en HAP multipliées par 2 par rapport aux autres combustibles. On peut expliquer ce point par la présence de noir de carbone dans la composition des gommages de pneus, qui représente de 30 à 45% m de la gomme [95]. Le noir de carbone se présente sous forme de poudre qui peut contenir des HAP comme impureté [34]. Le combustible contient donc dès le départ des HAP qu'on retrouve au moins en partie dans le syngaz. On suspecte aussi le noir de carbone de causer des bouchons lors de l'échantillonnage du syngaz. En effet, le fritté du bulleur n°3 (le premier à -20°C) était recouvert d'une matière noire après les tests avec le Mélange A. De plus, lors de l'échantillonnage, on a observé une diminution de la pression en amont de la pompe des gaz, alors que la pression en aval restait la même voir diminuait légèrement aussi. Ce

phénomène est symptomatique d'un bouchage dans la ligne d'échantillonnage. A mesure que la pompe aspire plus, les micro-fuites qui peuvent exister sur la ligne d'échantillonnages prennent alors une importance croissante, ce qui conduit à aspirer de plus en plus d'air, diluant le syngaz et donc les concentrations (voir chapitre 3 section 5.3.1.1 page 120). De plus, la dilution par de l'air induit une erreur probable sur le volume de syngaz prélevé.

En ce qui concerne les autres combustibles, on peut voir que le Bois montre les plus faibles concentrations. Le Mélange C montre des concentrations légèrement supérieures, suivi par le CSR Bois.

Le naphtalène est composé de deux noyaux aromatiques de benzène. Les concentrations en naphtalène en fonction des concentrations en benzène sont reportées sur la Figure 74.

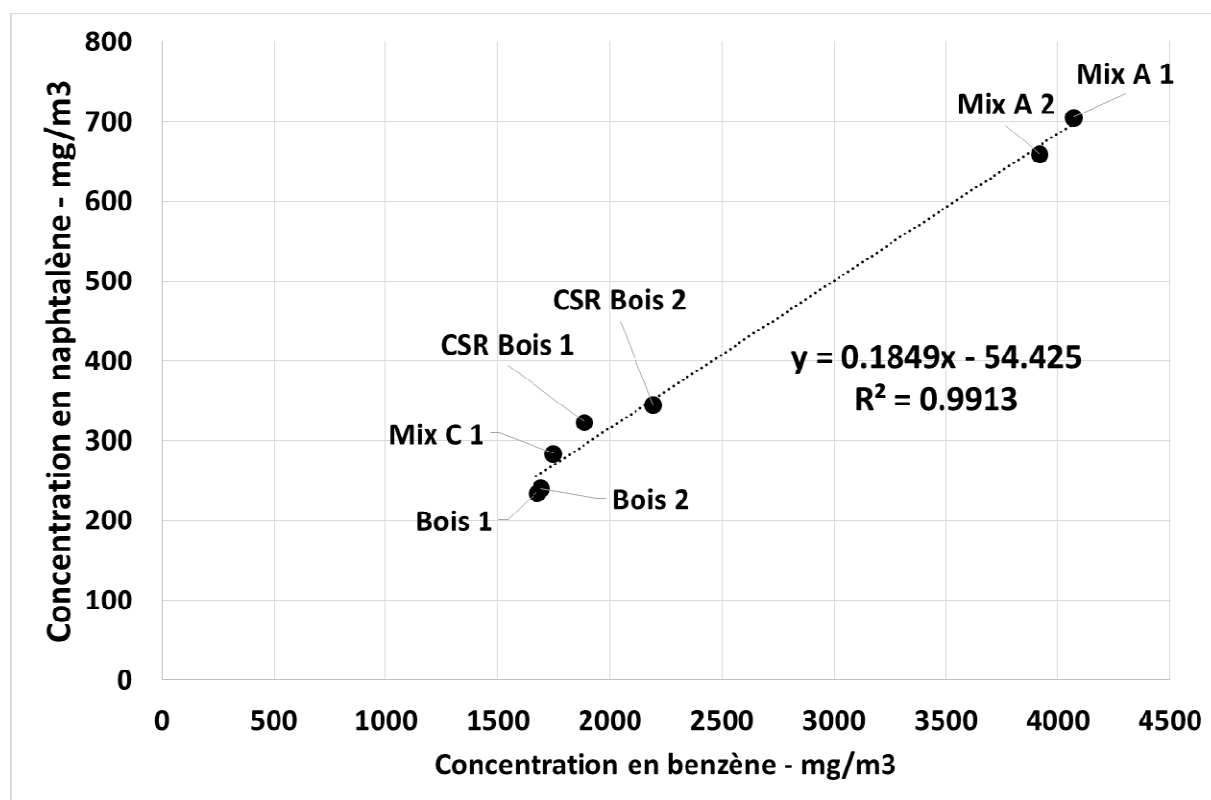


Figure 74 : Concentration en Naphtalène en fonction de la concentration en Benzène dans le syngaz

On constate alors clairement une corrélation entre concentration en naphtalène et en benzène. Ceci explique aussi alors la plus haute proportion en Naphtalène pour le Mélange A. La gomme de pneu contient dans sa structure des noyaux benzéniques, ce qui peut expliquer ces plus fortes concentrations en benzène et en naphtalène dans le syngaz.

4.1.2.3.2. Aspect environnemental-sanitaire

D'un point de vue environnemental et sanitaire, les HAP font l'objet de restrictions étant donné leur caractère cancérigène pour certains, dont le plus important le benzo[a]pyrène. Cependant la toxicité des HAP dépend du composé considéré, ainsi afin de classer leur potentiel toxique,

on utilise des facteurs de toxicité équivalent (TEF en anglais). Les facteurs proposés par Nisbet et Lagoy [96] sont reportés dans la Table 37.

Table 37 : Facteur de toxicité Equivalente (TEF) pour les HAP [96]

Composé	Facteur de Toxicité Equivalente ou TEF
Dibenzo(ah)anthracene	5
Benzo(a)pyrene	1
Benzo(a)anthracene	0,1
Benzo(b)fluoranthene	0,1
Benzo(k)fluoranthene	0,1
Indeno(123cd)pyrene	0,1
Anthracene	0,01
Chrysene	0,01
Benzo(ghi)perylene	0,01
Naphthalene	0,001
Acenaphthylene	0,001
Acenaphthene	0,001
Fluorene	0,001
Phenanthrene	0,001
Fluoranthene	0,001
Pyrene	0,001

On peut donc appliquer ces facteurs aux concentrations de chaque composé et obtenir leur contribution au total de la toxicité, appelé TEQ pour Toxicité Equivalente. Les concentrations en TEQ pour chaque composé ainsi que la TEQ totale sont représentées sur la Figure 75.

Première remarque, on note que les molécules les plus concentrées ne contribuent presque pas à la TEQ totale alors que celles en faibles concentrations contribuent fortement à la TEQ totale. Bien plus encore, c'est le benzo[a]pyrène qui compose quasiment la totalité de la TEQ totale. On note aussi la part du benzo[a]anthracène, du benzo[b]fluoranthène et du benzo[k]fluoranthène.

Le naphthalène, qui est le plus important en concentration dans le syngaz, est à peine discernable en TEQ.

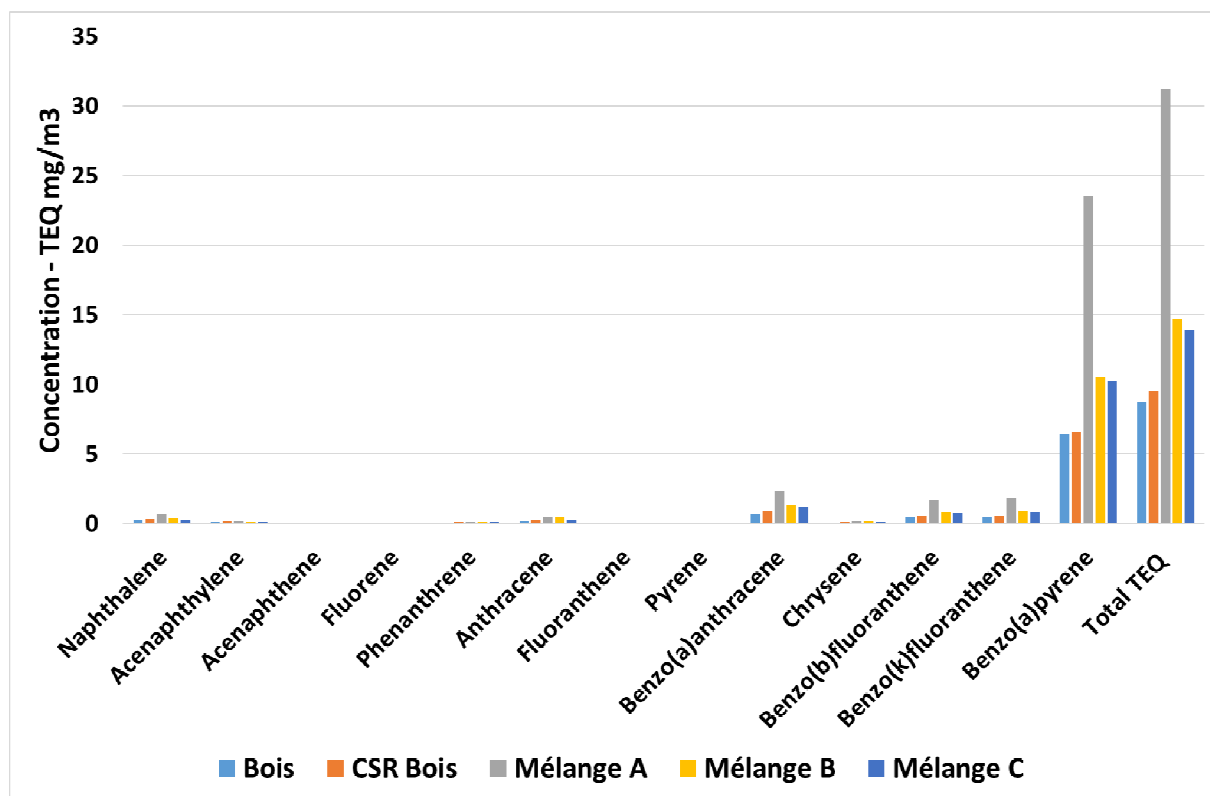


Figure 75 : Concentrations dans le syngaz des composés de la famille des HAP, exprimées en Equivalent Toxique (ou TEQ)

En ce qui concerne les résultats, on note clairement le Mélange A qui se démarque des autres, avec une TEQ à 32 mg-TEQ/m³. Le Bois et le CSR Bois sont très proches et sont les deux combustibles avec les TEQ les plus faibles à 8-9 mg-TEQ/m³. Le Mélange C montre une concentration légèrement supérieure à 15mg-TEQ/m³.

4.1.3. Influences de l'ajout de 20%_m de Pneus et de Boues

Les boues de STEP contiennent 7,7%_m de fer dans leur composition, sous forme d'hydroxydes à l'état d'oxydation +III très probablement (Fe(OH)₃), qui vont se transformer au cours de la gazéification en oxydes de fer. Les oxydes de fer III sont des catalyseurs pour la réduction des teneurs en goudrons issus de gazéification de biomasses [70], [97], [98]. Les ratios de concentrations entre Mélange a ou C et le CSR Bois pour chaque composé identifié dans les familles « Aromatiques », « Phénols » et HAP sont représentés sur la Figure 76.

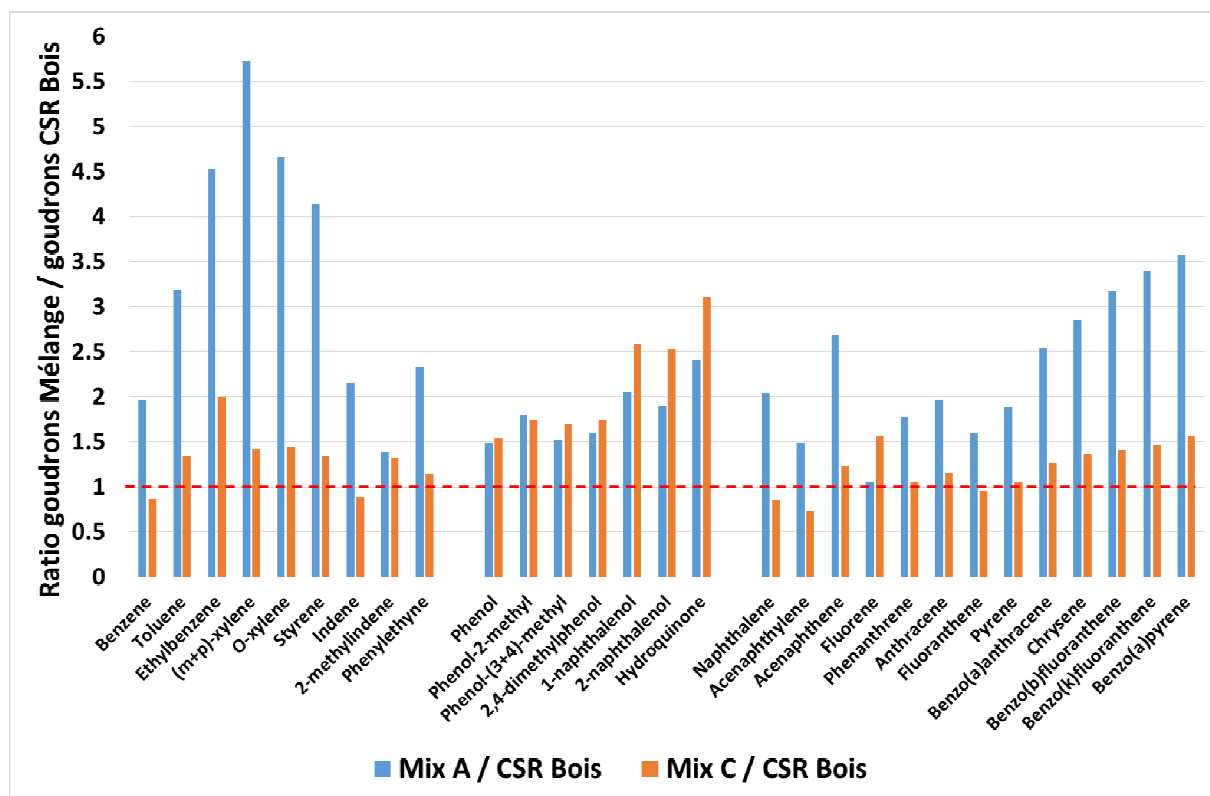


Figure 76 : Ratios des teneurs en goudrons aromatiques, phénols et HAP – Mélanges / CSR Bois

Dans l'ensemble, les mélanges montrent des ratios de concentrations supérieurs à 1, ce qui signifie qu'ils produisent plus de goudrons que le CSR Bois.

Cependant, on remarque que pour le Mélange C, les ratios du benzène, indène, naphtalène, et acénaphthylène sont inférieurs à 1, ce qui signifie que les concentrations sont plus faibles avec le Mélange C qu'avec le CSR Bois.

Kastner et al. [70] ont étudié la décomposition du toluène par de la vapeur d'eau sur un catalyseur composé de fer déposé sur du charbon d'écorce de pin. Au-dessus de 800°C, ils ont montré une dégradation presque totale du toluène avec une sélectivité très faible pour le benzène en utilisant les catalyseurs contenant du fer (0 à 0,05%mol de l'entrée) plutôt qu'en utilisant du charbon seul (0,3-0,35%mol de l'entrée).

L'utilisation d'oxyde de fer +III (Fe_2O_3) comme catalyseur de réduction des goudrons de gazéification entraîne une modification de la structure du catalyseur, en fait une réduction, pour former du Fe_3O_4 , d'après les travaux d'Azhar Uddin et al. [97] et Duman et al. [98]. Cette réduction provenant de l'atmosphère réductrice du syngaz. Nous avons observé aussi la présence de Fe_3O_4 dans les billes récoltées dans le charbon de Mélange C. Nous présentons en détail ce point à la section 4.5 de ce chapitre (page 217).

On remarque que les composés de la famille des Phénols sont plus importants pour les Mélanges que pour le CSR Bois, et qu'en plus les concentrations sont similaires pour le Mélange A et Mélange C. Or la gomme de pneu possède des teneurs très faible en oxygène en comparaison du bois [19], [33]. On a donc des teneurs plus faibles en oxygène dans le Mélange

A que dans le CSR Bois. L'augmentation des teneurs en composés oxygénés ne peut donc pas venir d'une plus forte présence en oxygène dans le combustible initialement. On introduit de l'oxygène par l'air au niveau de la combustion. Le même débit d'air a été fixé pour le CSR bois et le Mélange A (180 NL/min) et un débit légèrement plus faible pour le Mélange C (170NL/min). Les conditions opératoires sont similaires pour les 3 combustibles. Il serait intéressant d'étudier les conditions de formation de composés phénoliques en gazéification, en particulier en présence d'oxyde de fer et de zinc.

4.2. Le devenir du soufre en gazéification de CSR

Nous avons pu montrer que les CSR ont des teneurs en soufre plus importantes que le Bois, ce qui implique que ce soufre va se retrouver dans les effluents de gazéification. La question qui se pose est de savoir sous quelles formes on retrouve ce soufre, et dans quelles proportions ?

Nous présenterons d'abord les résultats préliminaires à l'échelle industrielle des teneurs en H_2S mesurées le syngaz issus de Bois et de CSR Bois. Puis nous détaillerons les résultats à l'échelle pilote, en commençant par les bilans massiques pour chaque combustible. Puis nous entrerons dans les détails des composés trouvés dans le syngaz et des composés retrouvés dans les condensables.

4.2.1. Résultats préliminaires des teneurs en H_2S à l'échelle industrielle

Les teneurs en H_2S ont été mesurées dans le syngaz issu des 4 tests utilisant du Bois et issu des 5 tests utilisant du CSR Bois. Le point de prélèvement du syngaz se situe juste avant l'entrée du moteur, donc sur un syngaz considéré comme « propre ». Pour rappel, la mesure de H_2S se fait par une cellule électrochimique.

Le relevé de la concentration en H_2S dans le syngaz en utilisant du Bois est reporté sur la Figure 77. La concentration est comprise entre 0 et 5ppmv suivant les tests. Ces faibles valeurs en H_2S étaient attendues, étant donné la faible concentration en soufre du Bois.

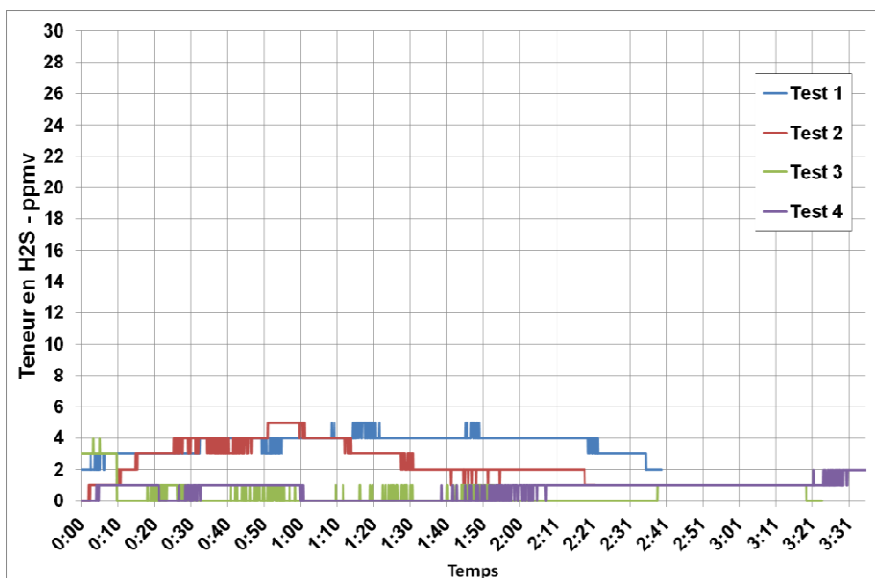


Figure 77 : Relevé de la concentration en H_2S dans le syngaz issu de Bois à l'échelle industrielle

Le relevé de la concentration en H_2S dans le syngaz en utilisant du CSR Bois est reporté sur la Figure 78. La concentration montre deux types d'évolutions suivant les tests :

- 1) Pour les tests 1 à 4, on observe une augmentation de la concentration jusqu'à un pic compris entre 30 et 50 ppmv pour les tests 2 à 4 et allant jusqu'à 135 ppmv pour le test 1. Puis on observe une redescente vers une stabilisation à une concentration de l'ordre de 10 à 20 ppmv pour les tests 2 à 4. Le test 1 a été interrompu avant la stabilisation de la concentration.
- 2) Dans le cas du test 5, la concentration est restée stable tout le long de l'analyse, autour de 8-9 ppmv.

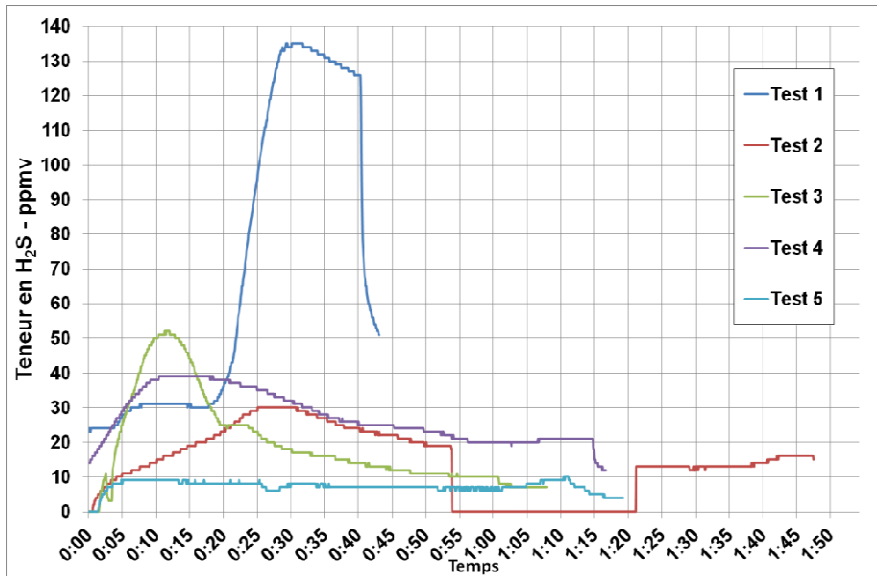


Figure 78 : Relevé de la concentration en H₂S dans le syngaz issu de CSR Bois à l'échelle industrielle

Ces phases de montée puis de redescente des concentrations en H₂S semblent correspondre à des phases transitoires suite au démarrage de l'unité. Les concentrations semblent ensuite se stabiliser entre 10 et 20 ppmv. L'inhomogénéité du combustible pourrait expliquer ces variations en H₂S. Au démarrage de l'unité seule une partie du combustible réagit, et suivant si les particules contiennent plus ou moins de soufre, cela peut conduire à des teneurs plus ou moins hautes en H₂S formé. A mesure que le réacteur chauffe pour atteindre un état stable, l'ensemble du combustible réagit. Un équilibre est donc atteint entre la faible production de H₂S par les particules contenant peu de soufre et la plus forte production de H₂S par les particules contenant plus de soufre.

Enfin, la teneur en soufre plus importante pour le CSR Bois (chapitre 2 section 2.2.2 page 65) explique les concentrations plus élevées en H₂S retrouvées dans le syngaz par rapport au Bois.

4.2.2. Bilan global à l'échelle pilote

Pour rappel, les teneurs en soufre des combustibles sont reportées ci-dessous :

Table 38 : Teneurs en soufre dans les combustibles

Paramètre	Bois	CSR Bois	Mélange A	Mélange B	Mélange C
S - mg/kg-sec	185	505	3 004	2 694	1 823

Dans cette sous-partie nous présentons les bilans massiques du soufre lors de la gazéification de chaque combustible sur le réacteur pilote.

Pour les bilans, nous avons considérés trois formes du soufre :

- Le H₂S dans le syngaz
- Le soufre dans les fines particules
- Le soufre dans le charbon après gazéification

Les résultats des distributions sont présentés dans la Figure 79.

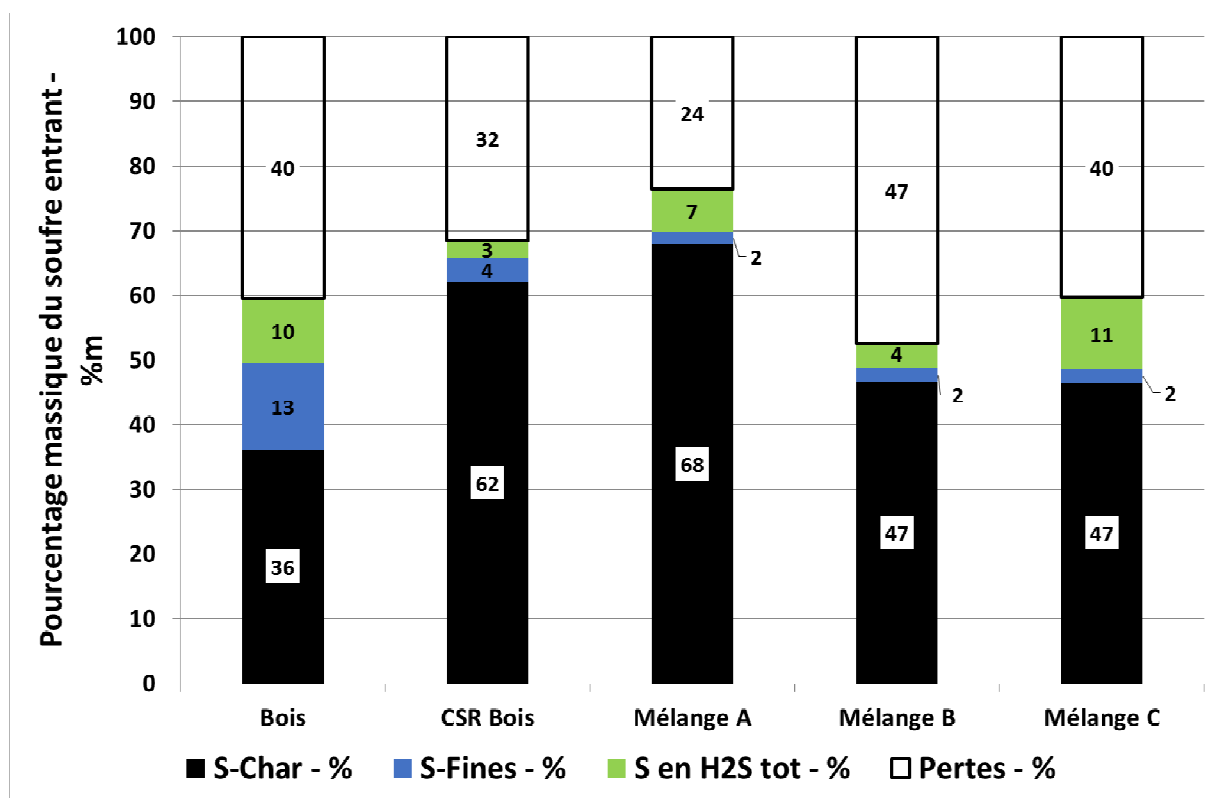


Figure 79 : Bilan massique en sortie du soufre pour chaque combustible

Premièrement, on peut noter que les bilans ne bouclent qu'à de faibles valeurs allant de 53 à 76% de soufre retrouvé après gazéification (par rapport au soufre entrant).

Deuxièmement, la majeure partie du soufre quantifié se trouve dans le charbon (de 36 à 68%*m*). Les tests ayant été faits en batch, il y a de fortes chances pour que ce soufre dans le charbon se retrouve dans le syngaz ou les condensables lors d'un fonctionnement continu.

Dans les particules fines, le soufre représente une plus faible proportion que dans le charbon, allant de 2 à 4 %*m* pour les CSR et atteignant 13%*m* pour le Bois.

En ce qui concerne le H₂S, il ne représente qu'une faible proportion du soufre entrant, de 3 à 11%*m*. Kaupp et Gauss [57] mentionnent une proportion de 95 à 97%*m* du soufre entrant sous forme de H₂S. Le fonctionnement batch des tests réalisés dans cette étude conduisent à prendre en compte une masse non négligeable de charbon, qui normalement aurait été convertie. En conséquence, la proportion en H₂S est « diluée » par cette proportion de charbon.

4.2.3. Identifications des composés soufrés présents

Nous présentons ici les résultats d'identification des composés soufrés retrouvés en gazéification, dans le syngaz et dans les condensables.

4.2.3.1. Dans le syngaz

Comme présenté dans la partie 2.2 de ce chapitre (page 165), le soufre dans le syngaz se trouve principalement sous forme de H₂S. Les mesures des concentrations en H₂S en fonction de la teneur en soufre dans le combustible sont représentées sur la Figure 80.

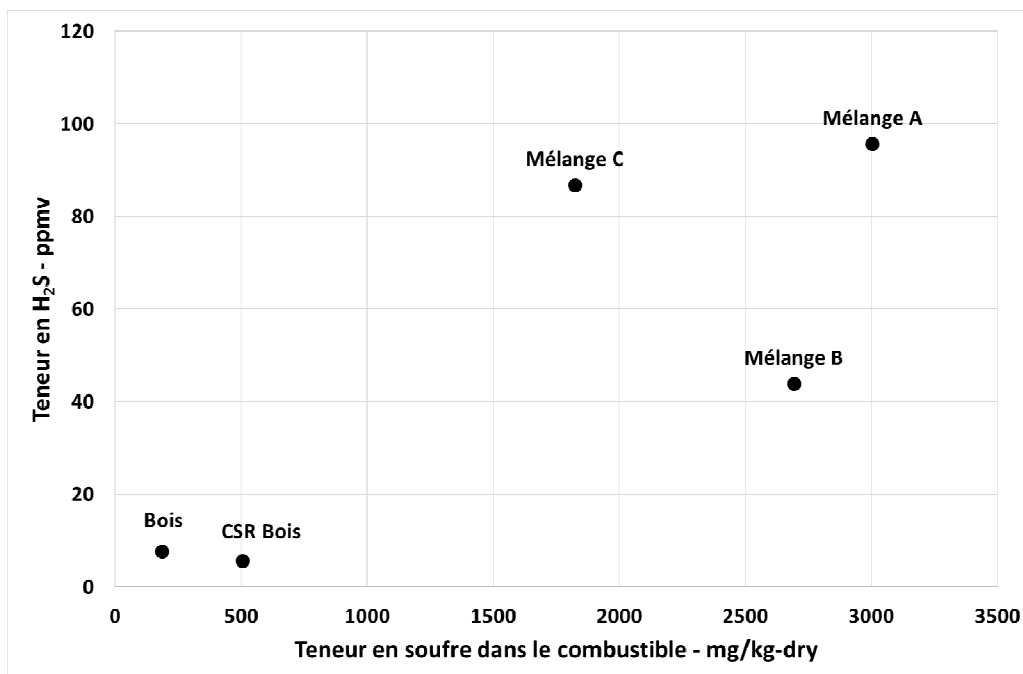


Figure 80 : Concentration en H₂S dans le syngaz en fonction de la teneur en soufre dans le combustible

Deux groupes de combustibles se démarquent, le Bois et le CSR Bois d'une part avec des teneurs en H₂S faibles de l'ordre de 6-8 ppmv, et d'autre part on trouve les Mélanges avec des teneurs en soufre de 44 ppmv pour le Mélange B et de l'ordre de 90 à 95 ppmv pour les mélange A et C.

Les teneurs observées en gazéification à l'air de biomasses en lit fixe co-courant sont plutôt de l'ordre de quelques centaines de ppmv de H₂S [79], [80]. Cela peut s'expliquer en partie par le fonctionnement batch, qui conduit à une grande partie du soufre toujours présente dans le charbon, de 36 à 68% du soufre entrant (Figure 79). En fonctionnement continu, le charbon aurait été converti en syngaz, ce qui aurait alors libéré une partie du soufre sous forme de H₂S. De plus, le réacteur n'étant pas, à la base, dimensionné pour de la gazéification à l'air de biomasse, les performances de conversion du charbon sont plus faibles. Les résultats présentés ici ne sont pas à considérer comme valeurs absolues. Par contre, ils permettent d'effectuer une étude comparative entre les différents combustibles étudiés. En conclusion, les mélanges A, B et C présentent des teneurs en H₂S 5 à 10 fois supérieures que le Bois et le CSR Bois avec ce type de réacteur. Etant donné que les teneurs en H₂S du Bois sont 10 fois plus faibles que les teneurs de la littérature, on peut alors raisonnablement penser que les teneurs en H₂S des mélanges sont probablement sous-estimées aussi par rapport à l'échelle industrielle.

Selon la classe ICPE 2971 [28], la limite de rejets atmosphériques en SO₂ est de 50 mg/m³ soit environ 17 ppmv. Lors de l'utilisation du syngaz dans un moteur, on utilise un mélange stœchiométrique air/syngaz, ce qui signifie un ratio volumique proche de 1:1 ce qui implique une division par 2 des concentrations. Lors de la combustion dans le moteur, la variation du nombre de moles est de l'ordre de 10%, et en particulier correspond à une diminution du nombre de moles, soit une contraction du gaz. Au final, en considérant le H₂S, seuls le Bois et le CSR Bois produisent des syngaz qui sont sous la limite. L'utilisation des Mélanges oblige alors à envisager un lavage du syngaz pour éliminer le H₂S, comme ce fut le cas sur l'installation industrielle.

Cependant, le H₂S n'est pas le seul composé soufré trouvé dans le syngaz. En effet, le résultat des analyses en GC-FPD des sacs de gaz montrent la présence d'autres composés, pour tous les combustibles (Table 39).

Table 39 : Composés soufrés détectés par le FPD dans les sacs de syngaz échantillonnés

Composé	Temps de rétention - min	Bois	CSR Bois	Mélange A	Mélange B	Mélange C
H ₂ S	10	3	3	40	44	43
n.id. (COS ?)	11	2	3	20	18	21
n.id.	24,5	-	-	-	< 1	-
CS ₂	24,9	-	-	2	-	< 1
Thiophène	32,9	-	-	2	< 1	< 1

n.id. : non identifié

Pour le Bois et le CSR Bois, un deuxième composé a été trouvé, avec une concentration du même ordre que le H₂S. On notera les valeurs plus faibles du H₂S qui sont probablement liées à

des fuites du gaz, étant donné que les analyses ont été effectuées 1 à 2 jours après les tests et donc l'échantillonnage. Ce composé est à ce jour non identifié, mais nous pouvons exclure les molécules SO_2 et méthylmercaptop (ou méthanehtiol) parce que leurs temps de rétention est différent. De ce fait, et en se basant sur la littérature [57], [79], on peut raisonnablement penser qu'il s'agit du sulfure de carbonyle COS ⁸.

Aucun autre composé soufré n'a été détecté dans le syngaz issu de Bois et de CSR Bois.

Pour les Mélanges, on retrouve aussi ce composé léger, dans des proportions de l'ordre de la moitié du H_2S , ce qui amène la concentration à 18-21 ppmv_{équivalent H_2S} . De plus, on a trouvé d'autres composés plus lourds, dont le disulfure de carbone (CS_2) et le thiophène dans le cas des mélange A et C, et un composé non-identifié ainsi que du thiophène dans le cas du Mélange B. Les teneurs de ces composés sont très faibles, de l'ordre de 2 ppmv_{équivalent H_2S} dans le cas du Mélange A, et inférieure à 1 ppmv_{équivalent H_2S} pour les Mélange B et C.

Le CS_2 et le Thiophène sont des composés qui ont été retrouvés dans la gazéification de charbons fossiles, avec des teneurs en soufre de 0,5 jusqu'à 6%_m [57].

Le thiophène est l'analogue du cyclopentadiène, avec un atome de soufre. Cependant, contrairement au cyclopentadiène, le thiophène est aromatique. Ce caractère aromatique lui confère une stabilité importante⁹.

Les analyses des sacs de gaz avant et après Tar Protocol n'ont pas montré de différences sur les concentrations en H_2S . Nous pouvons donc affirmer que le barbotage du syngaz dans l'isopropanol ne perturbent pas les teneurs en H_2S et que les teneurs mesurées dans notre étude sont représentative des teneurs dans le syngaz brut.

4.2.3.2. Dans les condensables

L'isopropanol a été échantillonné pour analyse en GC-FPD afin d'identifier des composés soufrés qui auraient pu être piégés.

Usuellement, l'isopropanol de chaque bulleur est regroupé dans un bulleur pour ensuite être échantillonné puis analysé en GC-MS. Les analyses en GC-FPD de cet échantillon d'isopropanol mélangé n'ont pas mis en évidence la présence de composés soufrés, attribuée à une dilution importante par l'isopropanol. C'est pourquoi nous avons procédé à l'analyse de l'isopropanol provenant des bulleurs 1, 3 et 5, sans les mélanger.

Lors du conditionnement du syngaz par le Tar Protocol, les gaz chauds traversent les bulleurs d'isopropanol. Le premier bulleur reçoit des gaz à 350°C et l'isopropanol a tendance à être emporté dans les bulleurs suivant. De plus, on observe la condensation de goudrons et d'eau. Ainsi, lors de la pesée après les tests, la masse du premier bulleur est toujours inférieure à la masse initiale avec l'isopropanol. De plus la composition du premier bulleur n'est pas connue ce qui ne permet pas de déterminer la masse exacte d'isopropanol restante. Nous n'avons donc

⁸ Pour information, la présence de COS a été montrée par GC-MS dans l'atmosphère de Vénus par la sonde Pioneer Venus en 1978 [116], ainsi que récemment dans le sol de Mars [117].

⁹ A titre d'information on a récemment trouvé des traces de méthanehtiol, diméthyldisulfide, disulfure de carbone, thiophène, 2-méthylthiophène et 3-méthylthiophène dans du sol de Mars vieux de 3 milliards d'années, par les analyses en GC-MS du rover Curiosity [117].

pas pu procéder à une analyse quantitative mais seulement qualitative des composés soufrés présents.

Les résultats des analyses sont présentés dans la Table 40. Les concentrations des composés sont exprimées en $\text{ppm}_{\text{équivalent H}_2\text{S}}$, comme l'étalonnage a été fait avec du H_2S . Ce point représente un obstacle à l'établissement d'un bilan quantitatif.

Table 40 : Composés soufrés détectés par le FPD dans l'isopropanol du 1er bulleur – concentrations en ppm_{équivalentH2S}

Composé	Temps de rétention - min	Bois	CSR Bois	Mélange A	Mélange B	Mélange C
Thiophène	32,9	-	-	2	Problème échantillonnage goudrons	< 1
2 Me-Thiophene	37,3	-	-	2		-
n.id.	37,7	-	-	1		-
2-5 diMe-Thiophene	40,7	-	-	1		-
n.id.	41,3	-	-	1		-
n.id.	42,1	-	-	1		-
n.id.	42,6	-	-	1		-
n.id.	43,8	-	-	1		-
Thiophénol	45,4	-	-	1		-

n.id. : non identifié

Aucun composé soufré n'a été détecté dans le l'isopropanol des tests avec le Bois et le CSR Bois. Le seuil de détection avec cet équipement est de l'ordre de 0,5 ppm_{équivalentH2S}. Donc s'il existe des composés soufrés dans le cas du Bois et du CSR Bois, leurs concentrations sont au maximum de l'ordre de la centaine de ppb (10^{-9} mol/mol).

En revanche, des composés soufrés ont été mis en évidence dans l'isopropanol des Mélanges A et C. En particulier 9 composés soufrés ont été détectés avec le Mélange A, dont 4 ont pu être identifiés :

- Thiophène
- 2-Méthylthiophène
- 2,5-Diméthylthiophène
- Thiophénol

Pour le Mélange A, les concentrations du thiophène et du 2-méthylthiophène sont de l'ordre de 2 ppm_{équivalentH2S}. Les autres composés ont des concentrations de l'ordre de 1 ppm_{équivalentH2S}.

Pour le Mélange C, seul du thiophène a été détecté avec une concentration inférieure à 1 ppm_{équivalentH2S}, et aucun autre composé n'a été identifié.

L'isopropanol du Mélange B ne contenait pas assez de condensables, et donc aucun composé n'a été trouvé.

Ces composés sont connus pour être présent lors de la gazéification de charbons fossiles présentant de hautes teneurs en soufre [57]. Parmi les composés non identifiés, on peut éliminer la présence des trois composés suivant : le diméthyldisulfure, le tétrahydrothiophène et

le 1,3-propandithiol, car leurs temps de rétention obtenus à l'aide de composés standards ne correspondent pas.

Les solubilités des composés soufrés identifiés sont reportées dans la Table 41.

Table 41 : Solubilités dans l'eau froide des molécules soufrées identifiées [74], [86]

Nom	Formule	Masse molaire - g/mol	Point fusion - °C	Point rosée - °C	Solubilité dans l'eau froide en cm ³ de gaz ou g/L
Sulfure d'hydrogène	H ₂ S	34,08	-82,9	-59,6	437cm ³ (0°C)
Sulfure de Carbonyle	COS	60,07	-138,2	-50,2	133cm ³ (0°C)
Disulfure de Carbone	CS ₂	76,13	-108,6	46,3	0,2 (0°C)
Thiophène	C ₄ H ₄ S	84,13	-30	84	non
2-Méthylthiophène	CH ₃ C ₄ H ₃ S	98,17	-63	113	non
2,5- Diméthylthiophène	CH ₃ CH ₃ C ₄ H ₂ S	112,19	-62,6	136,5	non
Thiophénol	C ₆ H ₅ SH	110,17	-15	168,9	vraiment très peu soluble (0,94g/L)

Les composés soufrés identifiés ont de très faibles solubilités dans l'eau, voire pas du tout. Or le lavage du syngaz est habituellement fait avec une tour de lavage à l'eau. Cela implique donc de développer des systèmes de lavage du syngaz qui puissent éliminer ces hautes charges en composés soufrés hydrophobes. Ensuite se pose la question du traitement des effluents de lavage.

Pour le Mélange A, l'isopropanol des bulleurs 3 et 5 a aussi été analysés, et les chromatogrammes avec la réponse en FPD sont présentés en Figure 81. On remarque que le 3^{ème} bulleur contient clairement 3 composés (Thiophène, 2-méthylthiophène et le composé de temps de résidence 37,7min). On peut aussi voir une trace au temps de rétention 40,7min (2,5-diméthylthiophène). Le 5^{ème} bulleur ne contient que des traces de thiophène, qu'on retrouve aussi dans le syngaz.

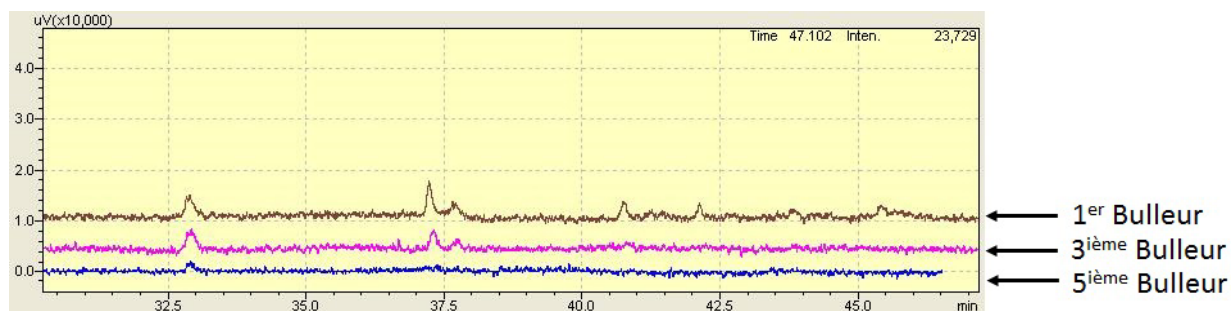


Figure 81: Signaux du FPD de l'isopropanol des bulleurs 1, 3 et 5 - Test Mélange A

Cet exemple sur les composés soufrés met en évidence les limites du « Tar Protocol » dans le cas de l'utilisation de CSR en gazéification. Les plus fortes teneurs en soufre dans le combustible par rapport à la biomasse conduit à des plus fortes teneurs en composés organiques soufrés. Le thiophène dont le point de rosée est à 84°C n'est pas complètement piégé dans l'isopropanol et une partie reste présente dans le syngaz. Cela suggère d'adapter le « Tar Protocol » afin de pouvoir prendre en compte ces plus fortes charges en composés présents dans le cas des CSR mais absents dans le cas de la biomasse.

4.3. Le devenir de l'azote en gazéification de CSR

Nous avons pu montrer que les CSR ont des teneurs en azote plus importantes que le Bois (en particulier le CSR Bois), ce qui implique que l'azote va se retrouver dans les effluents de gazéification. La question qui se pose est de savoir sous quelles formes on retrouve l'azote, et dans quelles proportions ?

Nous abordons dans cette partie l'azote et allons d'abord présenter les bilans massiques pour chaque combustible. Puis nous allons entrer dans les détails des teneurs en ammoniac dans le syngaz et des composés azotés retrouvés dans les condensables.

4.3.1. Bilan global

Pour rappel, les teneurs en azote dans les combustibles sont reportées ci-dessous :

Table 42 : Teneurs en azote dans les combustibles

Paramètre	Bois	CSR Bois	Mélange A	Mélange B	Mélange C
N - %msec	0,12	2,48	2,08	2,39	3,27

Les bilans globaux sur la distribution de l'azote dans les effluents de gazéification sont présentés sur la Figure 82.

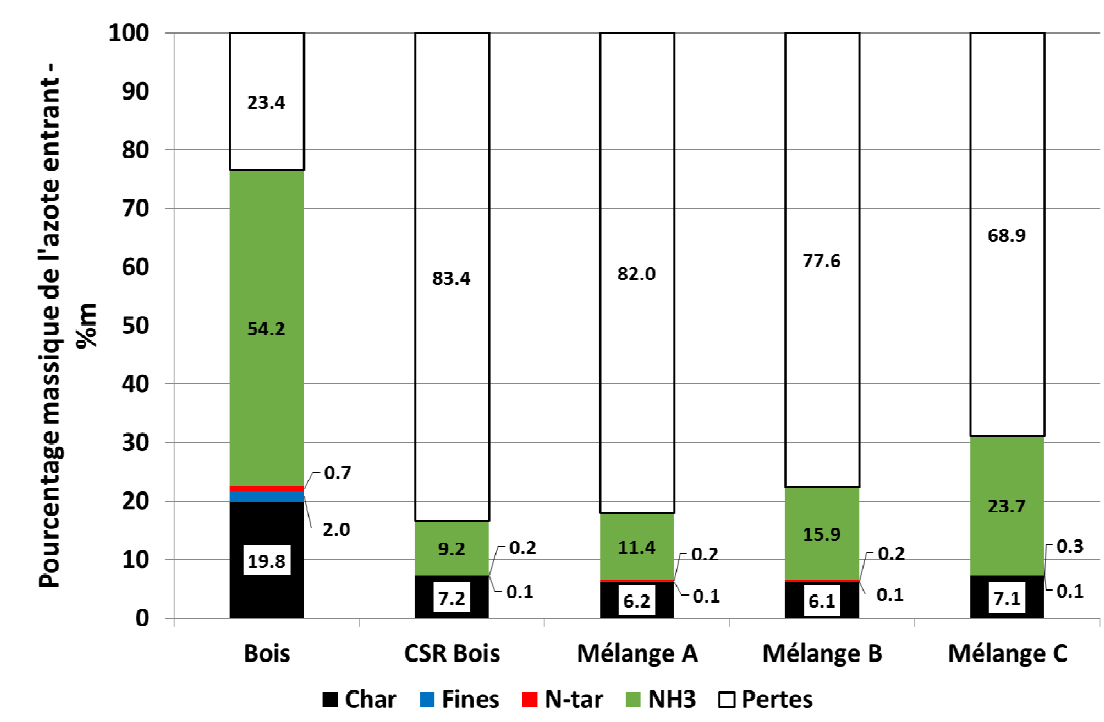


Figure 82 : Bilan massique en sortie de l'azote pour chaque combustible

Pour le Bois, la majeure partie de l'azote se retrouve sous forme d'ammoniac dans le syngaz, avec 54,2%_m de l'azote entrant. L'azote resté piégé dans le charbon représente 19,8%_m, et ensuite viennent les teneurs dans les fines (2,0%_m) et dans les goudrons azotés (0,7%_m). La partie non quantifiée représente 23,4%_m.

Pour les CSR, l'ammoniac représente aussi plus grande proportion de l'azote identifié, allant de 9,2%_m pour le CSR Bois, 11,4 %_m pour le Mélange A, 15,9%_m pour le Mélange B et jusqu'à 23,7%_m pour le Mélange C. L'azote contenu dans les charbons occupe la deuxième place avec des teneurs semblables entre les CSR, comprises entre 6,1 et 7,2%_m de l'azote entrant. Les goudrons azotés ne représentent que 0,2-0,3%_m de l'azote, viennent ensuite les fines particules avec seulement 0,1%_m.

Pour les CSR, on remarque la très grande proportion de la partie non identifiée, allant de 68,9 à 83,4%_m. Dans la littérature, cette partie non quantifiée d'azote et n'appartenant pas au charbon, à l'ammoniac, au HCN ou aux goudrons azotés est souvent considérée comme étant du diazote N₂, mais sans avoir fait l'objet de mesure expérimentale [82]. Pour de la gazéification en lit fixe de charbons fossiles, et suivant les technologies, la partie non quantifiée est comprise entre 25 et 85%_m de l'azote entrant [82]. Si durant la gazéification la conversion de l'azote du combustible en N₂ est réelle, cela représente un avantage non négligeable de la gazéification qui est d'orienter la conversion de l'azote dans les CSR (considéré comme problématique) principalement vers un composé inerte, à savoir le N₂, avec une sélectivité de 68 à 83%_m. Par rapport à la combustion (incinération) qui converti principalement cet azote en NO_x, qui doit alors être éliminé du flux (et en pratique réduit en N₂).

Nous n'avons pas pu quantifier les teneurs en HCN, car il n'était pas détectable en μ GC-TCD après le barbotage (mais bien détectable avec l'étalon de HCN à 24ppmv) et nous pensons qu'il est totalement piégé dans l'isopropanol étant donné qu'il a une solubilité infinie dans l'éthanol 95%_v [86]. Cependant, la valeur « N-tar » provient de la mesure des teneurs élémentaires en C-H-N de l'isopropanol qui prend donc en compte le cyanure d'hydrogène s'il y en a.

Comme nous utilisons de l'air pour la gazéification, une grande quantité d'azote sous forme de diazote est introduite. L'utilisation d'un gaz traceur comme de l'argon ou de l'hélium pourrait permettre de calculer la dilution qui s'opère durant les étapes de gazéification, et ainsi de pouvoir recalculer la teneur en N₂ liée au diazote entrant de l'air et, par différence avec la mesure du diazote dans le syngaz, retrouver la fraction de diazote provenant du combustible.

On peut faire un calcul rapide, pour estimer l'impact du N₂ créé lors de la gazéification sur le débit total de syngaz, calculé à partir de la mesure du N₂ dans le syngaz. Dans la Table 43, on a repris les données expérimentales en considérant une consommation de combustible de 10kg/h et deux débits de syngaz créé : 250 et 290 NL/min. Dans l'hypothèse où tout l'azote contenu dans le combustible se converti en diazote (N₂), on peut voir que la part du N₂ provenant du combustible par rapport au débit total est négligeable (<0,5%_v) pour les faibles teneurs en azote (< 0,5%_m), ce qui est le cas du Bois.

Par contre, cette part devient plus importante pour des teneurs croissantes en azote dans le combustible. Ainsi pour des teneurs en azote comprises entre 2 et 2,5%_m, la part du N₂ provenant du combustible est comprise entre 1 et 1,4%_v du débit total. On monte même jusqu'à 1,7-2%_v du débit de syngaz total pour des teneurs en azote de 3,5%_m.

Table 43 : Impact de la teneur en azote dans le combustible suivi d'une transformation à 100% en N₂ sur la mesure du débit de syngaz

Teneur en N dans le combustible - %m	Débit molaire de N - mol/h	Débit N ₂ - NL/min	Part théorique de N ₂ du combustible / débit total (250NL/min) - %v	Part théorique de N ₂ du combustible / débit total (290NL/min) - %v
0,1	0,71	0,14	0,06	0,05
0,5	3,57	0,72	0,29	0,25
1	7,14	1,43	0,57	0,49
1,5	10,71	2,15	0,86	0,74
2	14,29	2,86	1,15	0,99
2,5	17,86	3,58	1,43	1,23
3	21,43	4,30	1,72	1,48
3,5	25,00	5,01	2,00	1,73

On peut alors comparer cette valeur avec l'écart induit sur le calcul du débit par un écart de mesure de concentration en N₂. Le calcul du débit de syngaz se base sur la conservation de N₂ :

$$Q_{syngaz} = Q_{air} * \frac{N_{2-air}}{N_{2-syngaz}} \quad \text{Eq. 4.3-1}$$

On peut estimer la sensibilité du débit de syngaz par rapport à la mesure du N₂-syngaz par une différentielle logarithmique :

$$\ln(Q_{syngaz}) = \ln(Q_{air} * N_{2-air}) - \ln(N_{2-syngaz}) \quad \text{Eq. 4.3-2}$$

En passant à la différentielle on obtient (le débit d'air entrant et la teneur en N₂ dans l'air sont supposés fixés) :

$$\frac{d(Q_{syngaz})}{Q_{syngaz}} = - \frac{d(N_{2-syngaz})}{N_{2-syngaz}} \quad \text{Eq. 4.3-3}$$

Et en passant à la norme euclidienne :

$$\frac{\Delta(Q_{syngaz})}{Q_{syngaz}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta(N_{2-syngaz})}{N_{2-syngaz}}\right)^2} = \frac{\Delta(N_{2-syngaz})}{N_{2-syngaz}} \quad \text{Eq. 4.3-4}$$

Donc on peut montrer que l'écart relatif du calcul du débit de syngaz est égal à l'écart relatif de la mesure en diazote dans le syngaz. Par exemple, si on mesure une teneur en diazote de 51%v au lieu de 50%, cela représente donc 2% d'écart relatif. On a donc un écart relatif de 2% sur le calcul du débit de syngaz, ce qui correspond à la part de N₂ provenant du combustible à 3,5%m d'azote (cf Table 43), si tout se converti en N₂. Sachant que durant un test, la mesure du

N₂ varie typiquement de quelques pourcents volumique dans l'absolu, on peut alors conclure que la part d'azote du combustible n'impacte pas de manière significative le calcul du débit de syngaz.

4.3.2. Identification et quantifications des composés azotés présents

Nous allons maintenant rentrer dans le détail et présenter les composés azotés identifiés, en commençant par l'ammoniac dans le syngaz, puis par les goudrons azotés dans les condensables.

4.3.2.1. Dans le syngaz

Dans le syngaz nous avons pu identifier l'ammoniac comme composé azoté (en excluant le diazote car provenant majoritairement de l'air). L'ammoniac est un composé alcalin, qui peut détériorer les installations, ainsi qu'un précurseur de NO_x en combustion. De ce fait, il est préférable de l'éliminer du flux de syngaz avant la combustion en moteur.

Les mesures en ammoniac ont été faites par μ GC-TCD en ligne, sur le syngaz conditionné après « Tar Protocol ». Les concentrations en ammoniac relevées en fonction de la teneur initiale en azote dans le combustible sont reportées sur la Figure 83.

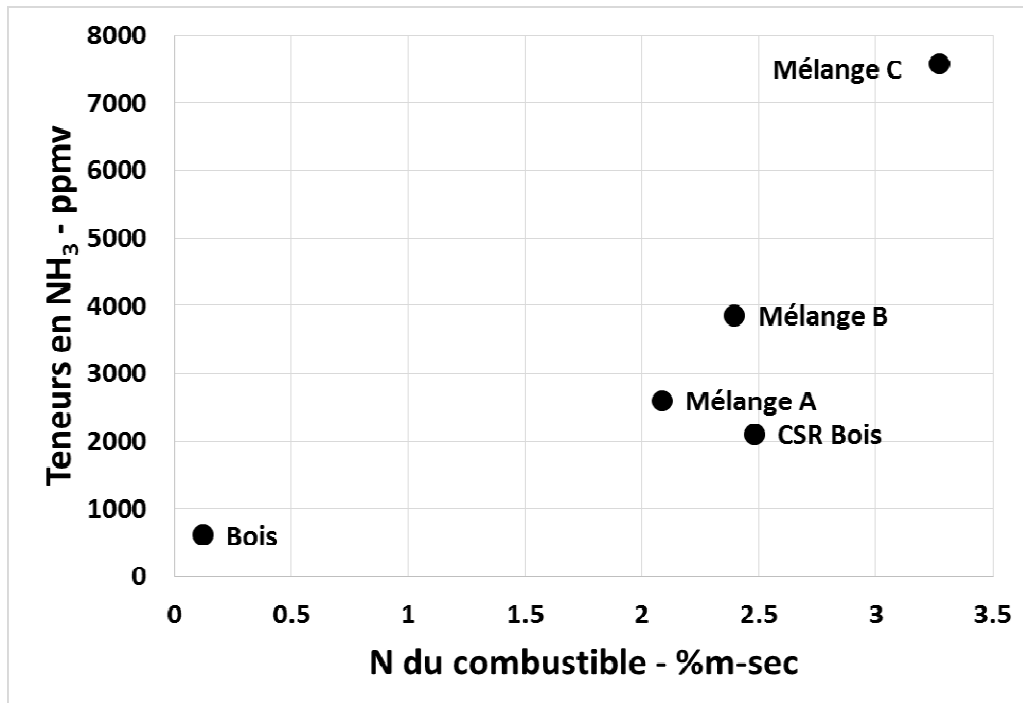


Figure 83 : Teneurs en ammoniac en fonction de la concentration en azote dans le combustible

Les teneurs en ammoniac sont de l'ordre de 600 ppmv dans le syngaz issu de Bois, et sont au-dessus de 2000 ppmv pour les CSR. Pour le CSR Bois la teneur est de l'ordre de 2100 ppmv, elle monte à 2600 ppmv pour le Mélange A, s'élève à 3900 ppmv pour le Mélange B et atteint jusqu'à 7600 ppmv pour le Mélange C.

Dans le cadre de la classe ICPE 2971, la limite de concentration en NO_x pour les rejets atmosphériques est de 200mg/Nm³ à 11%v d'O₂, ce qui correspond à environ 97 ppmv. Lors de l'utilisation du syngaz dans un moteur, on utilise un mélange stœchiométrique air/syngaz, ce qui signifie un ratio volumique proche de 1:1 ce qui implique une division par 2 des concentrations. Lors de la combustion dans le moteur, la variation du nombre de moles est de l'ordre de 10%, et en particulier correspond à une diminution du nombre de moles, soit une contraction du gaz. En conclusion, il est nécessaire de nettoyer le syngaz vis-à-vis de l'ammoniac, pour chaque combustible.

L'étalonnage de l'ammoniac ayant été fait avec 1 bouteille standard de concentration 1000 ppmv, il est donc difficile de pouvoir donner des valeurs avec précision. Cependant, la mesure faite par le TCD est proportionnelle à la concentration, donc cela permet d'avoir un ordre de grandeur des teneurs en ammoniac.

Les mesures en ligne faites pendant les tests ont été parfois très perturbées, dès lors que la mesure en oxygène commençait à être significative. Les mesures en NH₃ en fonction des mesures en O₂ sont représentées sur la Figure 84.

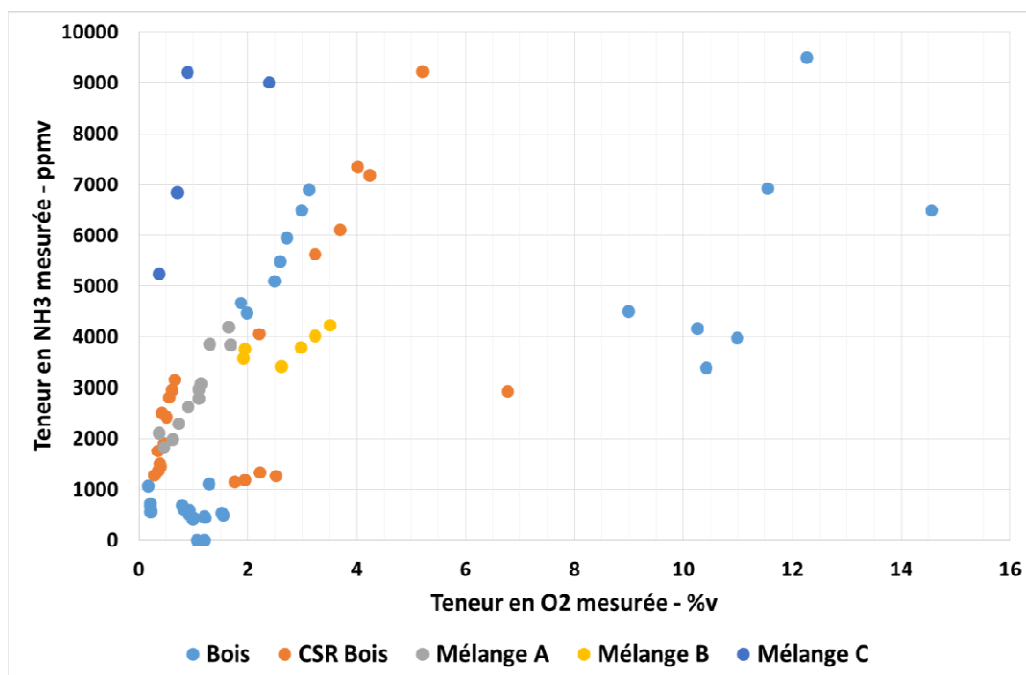


Figure 84 : Mesure du NH₃ en fonction de la mesure en O₂ dans le syngaz

Cette représentation semble montrer une corrélation positive de la teneur en ammoniac avec la teneur en O₂. Cependant pour des concentrations inférieures à 2-2,5%v O₂, la dépendance avec la teneur en O₂ est moins marquée. Par contre, au-dessus de 2,5%v d'O₂, les tendances sont nettes.

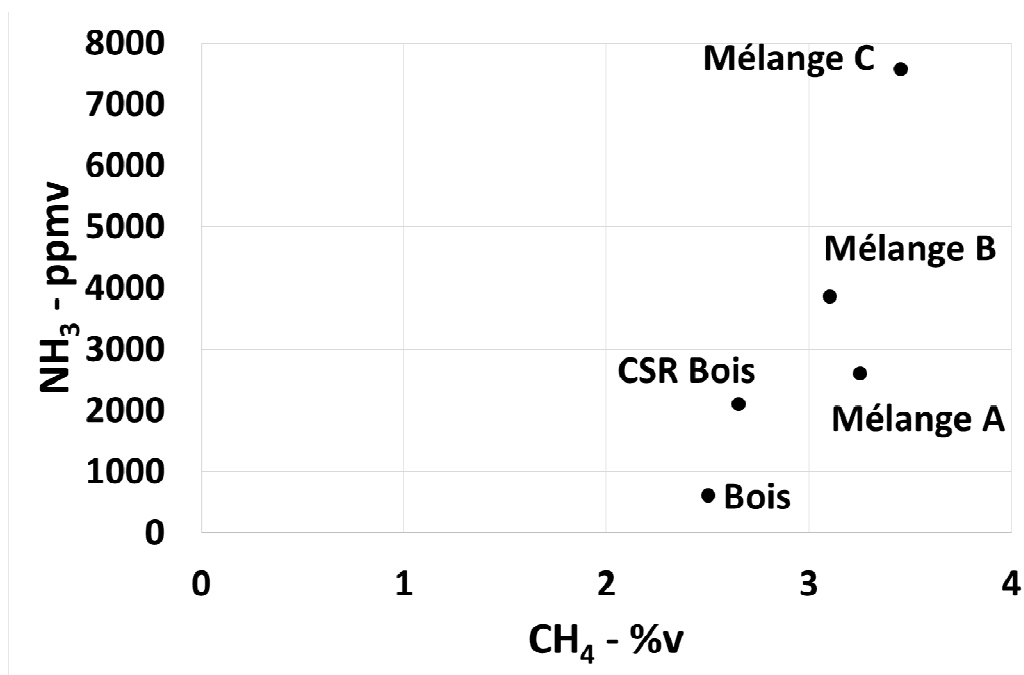


Figure 85 : Concentration en ammoniac en fonction de la concentration en méthane dans le syngaz

De plus, il semblerait que la teneur en ammoniac puisse être liée à la teneur en méthane comme le montre la Figure 85, plus précisément la concentration en ammoniac semble positivement corrélée avec la concentration en méthane, ce qui est aussi reporté par Leppälahti et Koljonen [82] pour de la gazéification de charbons fossiles.

La mesure de l'ammoniac étant plutôt délicate en pratique, il serait intéressant de pouvoir corrélérer de façon fiable la concentration en ammoniac en fonction de celle du méthane. En effet, la détermination de la concentration en méthane est un procédé relativement courant, tant par les mesures liées au gaz naturel, mais aussi avec la forte croissance des installations de méthanisation. Les méthodes actuelles sont la détermination par chromatographie couplée à un détecteur (TCD dans notre cas, ou alors FID) ou la détermination par proche infrarouge (NDIR avec mesure simultanée du CO et CO₂, dans le cas de l'analyseur de l'entreprise Enerxyl).

L'ammoniac est un composé qui a une très bonne affinité avec l'eau et qui est alors facilement éliminable par un lavage à l'eau. La solubilité de l'ammoniac dans l'eau froide à 0°C est de l'ordre de 89,9g/100g-eau [86], mais elle chute à 7,4g/100g-eau [86] dans de l'eau à 96°C. Cela dit, même si l'ammoniac est facilement éliminable du syngaz, il reste toujours la question du traitement de l'effluent de lavage, contenant alors de l'ammoniac.

4.3.2.2. Dans les condensables

L'isopropanol récupéré à la suite des tests a été analysé en GC-MS afin de quantifier les teneurs en goudrons (chapitre 4 section 4.1 page 174), et nous pouvons nous intéresser aux goudrons azotés. Quatre composés azotés sont quantifiables : la pyridine, la 2-méthylpyridine, la quinoline et l'isoquinoline. La pyridine et la 2-méthylpyridine sont des composés aromatiques

à 1 cycle de 6 atomes (5 carbones et 1 azote), semblable au benzène. La quinoline et l'isoquinoline sont des composés à 2 cycles aromatiques de 6 atomes chacun, semblables au naphthalène. Les résultats de quantification des goudrons étalonnés dans le laboratoire BioWooEB sont reportés sur la Figure 86.

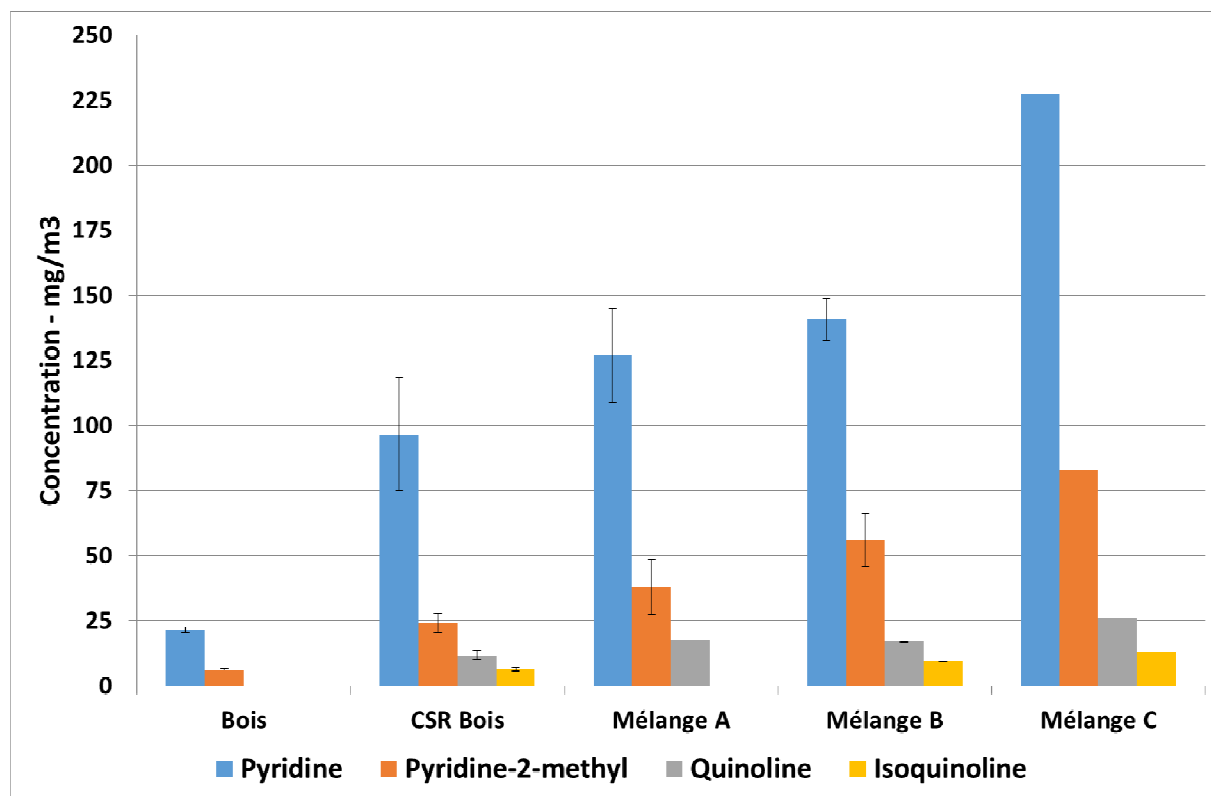


Figure 86 : Concentrations en goudrons azotés dans le syngaz pour chaque combustible

Dans l'isopropanol du test du Bois, seules de la pyridine et de la 2-méthylpyridine ont été retrouvées, à des concentrations relativement faibles de 21 mg/m³ et 6 mg/m³, respectivement.

L'utilisation de CSR avec des teneurs plus importantes en azote conduit à de plus hautes concentrations en goudrons azotés dans le syngaz. On observe, pour les CSR, la présence de goudrons azotés à 2 cycles que sont la quinoline et l'isoquinoline. La quinoline atteint 12 mg/m³ pour le CSR Bois, 18 mg/m³ pour le Mélange A, 17 mg/m³ pour le Mélange B et 26 mg/m³ pour le Mélange C. On retrouve de l'isoquinoline à 6 mg/m³ pour le CSR Bois, 9 mg/m³ pour le Mélange B et 13 mg/m³ pour le Mélange C. Le Mélange A ne montre pas d'isoquinoline.

De plus, il semble qu'il existe une corrélation positive entre teneurs en goudrons azotés et teneur en azote initialement dans le combustible, comme le montre la Figure 87.

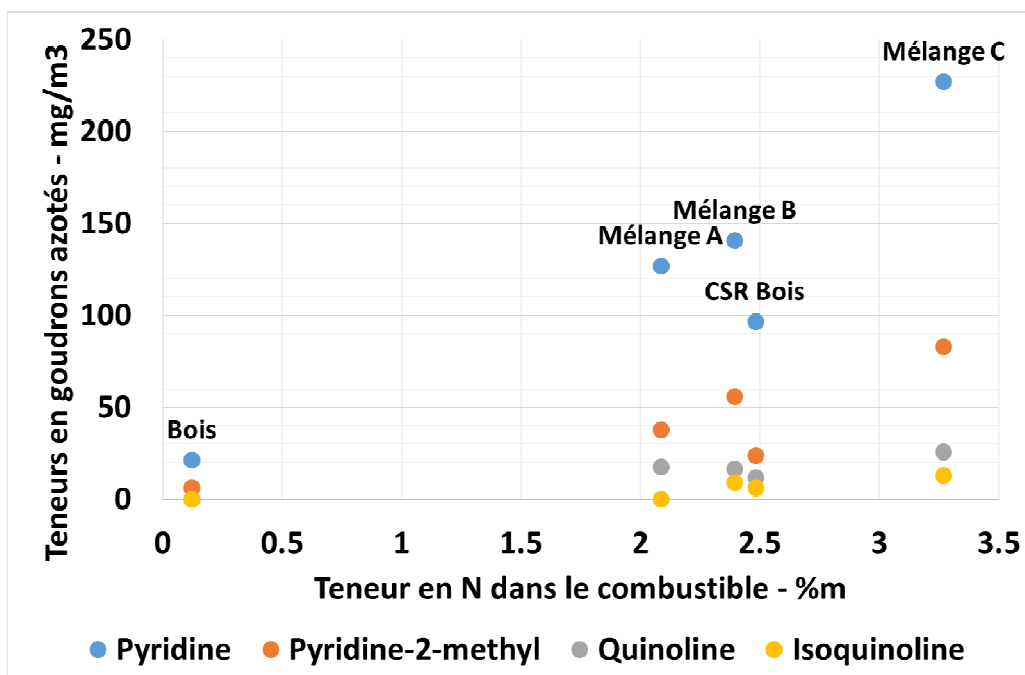


Figure 87 : Concentrations en goudrons azotés en fonction de la teneur en azote dans le combustible

Cependant le CSR Bois montre la 2^{ème} plus haute teneur en azote (2,48 %m-sec) et pourtant montre les plus faibles teneurs parmi les CSR. Etant donné que les Mélange A et B contiennent 80%_m de CSR Bois, l'ajout de de 20%_m de Pneus ou de Plastiques, bien qu'avec des teneurs légèrement inférieures en azote, conduit à des teneurs plus hautes en composés organiques azotés qu'avec le CSR Bois pur. L'azote présent dans la gomme de pneu ou dans les plastiques (mousse polyuréthane notamment) est inclus dans la matrice de polymère hydrocarbonée. De ce fait, il est inclus dans une structure organique, qui semble favoriser la formation de goudrons azotés.

L'augmentation de la teneur en azote entre CSR Bois et Mélange C entraîne une plus grande formation de goudrons azotés, que l'augmentation d'azote entre Bois et CSR Bois. Les boues de STEP contiennent 6,4%_{m-sec} d'azote, essentiellement provenant d'urée et de protéines, alors que le CSR Bois contient de l'azote sous forme de résines polymérisées contenant de l'urée et de la mélamine [31]. Les protéines sont des composés qui se dégradent très facilement lorsque la température augmente. De plus, la structure des boues est sous forme de poudre qui ne comporte pas de réseau tridimensionnel comme peut l'être le bois. La colle qui permet de lier les particules de bois dans les panneaux, est au cœur des particules. Elle est donc moins exposée. On retrouve même dans le charbon de CSR Bois des particules qui montrent encore une structure contenant des particules (indiqué en rouge sur la Figure 88).

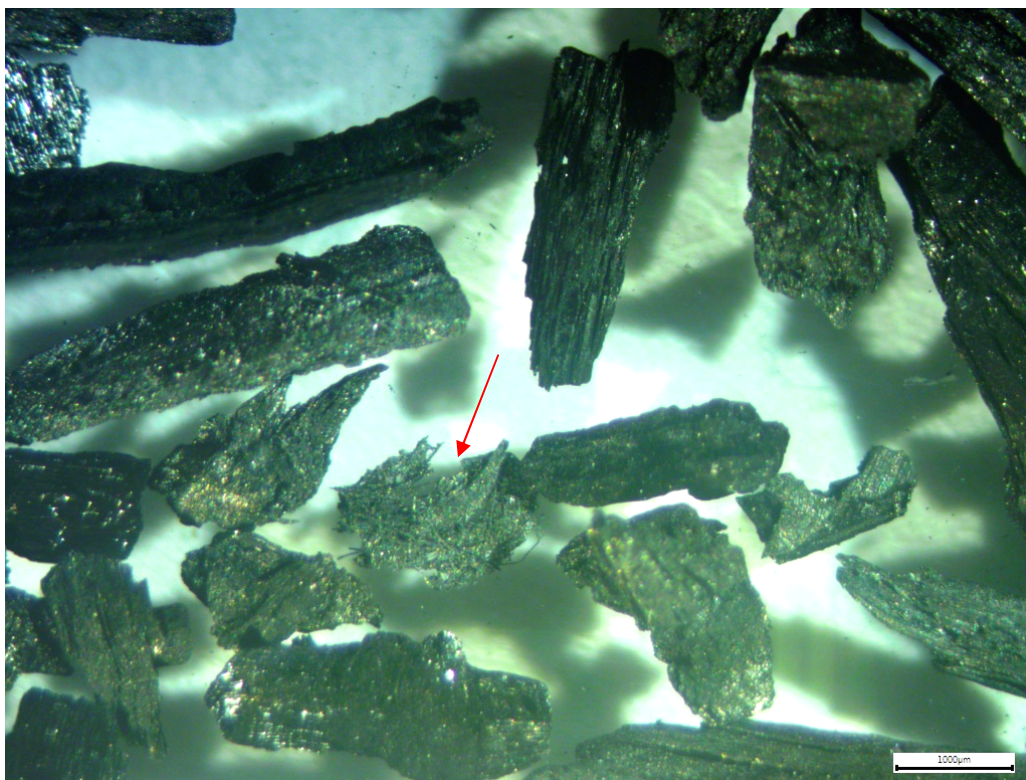


Figure 88 : Particules de résidu issu du CSR Bois - fraction de particules 700-1400µm - échelle 1000µm

Nous émettons l'hypothèse que l'azote présent dans les Boues semble plus apte à former des composés azotés (ammoniac ou goudrons) en gazéification, par rapport à l'azote présent dans les particules de CSR Bois. Cette propriété semblant venir de la structure du combustible, ainsi que du type de molécules dans lequel l'azote est intégré (protéines et urée).

La pyridine est miscible avec l'eau et la 2-méthylpyridine est très soluble avec l'eau [74], par contre la quinoline et l'isoquinoline montrent des solubilités plus faibles, de 6,33 g/kg-eau à 20°C et 4,52 g /kg-eau à 20°C [74]. L'utilisation d'eau pour éliminer ces composés du syngaz reste possible, mais l'augmentation des concentrations dues à l'utilisation de CSR impose alors un renouvellement plus fréquent de l'eau, ce qui conduit à un volume plus important d'effluent à traiter.

4.4. Le devenir du chlore et des métaux lourds en gazéification de CSR

Dans cette partie nous nous intéressons aux éléments traces présents dans les combustibles et récupérés dans les charbons et fines particules. Il s'agit en particulier du chlore, et de huit métaux : le cadmium Cd, le chrome Cr, le cuivre Cu, le mercure Hg, le plomb Pb, le nickel Ni, le zinc Zn et le fer Fe. Ces éléments ont été quantifiés dans les charbons et les fines particules récupérés après les tests de gazéification.

Le but est d'estimer le potentiel toxique des solides restants, au niveau des teneurs en métaux lourds. Pour ce faire nous allons utiliser comme base de comparaison les limites imposées aux boues de STEP dans une utilisation pour l'épandage sur les sols selon les législations Européennes et Française. On retrouve les limites de concentration en métaux dans les boues dans la Table 44 :

Table 44: Limites de concentrations en métaux lourds des boues de STEP pour épandage

Norme	86/278/EEC (Europe) [99]		97-1133 (France) [41]
	Min	Max	
Cd – mg/kg-sec	20	40	10
Cu – mg/kg-sec	1000	1750	1000
Ni – mg/kg-sec	300	400	200
Pb – mg/kg-sec	750	1200	800
Zn – mg/kg-sec	2500	4000	3000
Hg – mg/kg-sec	16	25	10
Cr – mg/kg-sec	-	-	1000
Cr+Cu+Ni+Zn – mg/kg-sec	-	-	4000

Ces limites correspondent aux limites de concentrations dans les boues donc on peut considérer ces limites comme des limites en intensité, mais il y a aussi des limites sur le flux annuels en métaux apportés aux sols, ce qui correspond à des limites en quantité. Cependant, les résidus de gazéification n'étant pas considérés comme une source potentielle en amendement des sols (et à plus forte mesure des résidus issus de CSR), nous n'allons pas rentrer dans le détail des quantités potentiellement utilisables. Les comparaisons entre les concentrations en métaux dans les résidus et ces concentrations limites ne sont purement qu'indicatives.

4.4.1. Bilan global

Les bilans présentés dans cette section sur la Figure 89 regroupent les quantités de métaux retrouvés dans le charbon et les fines particules pour chaque combustible.

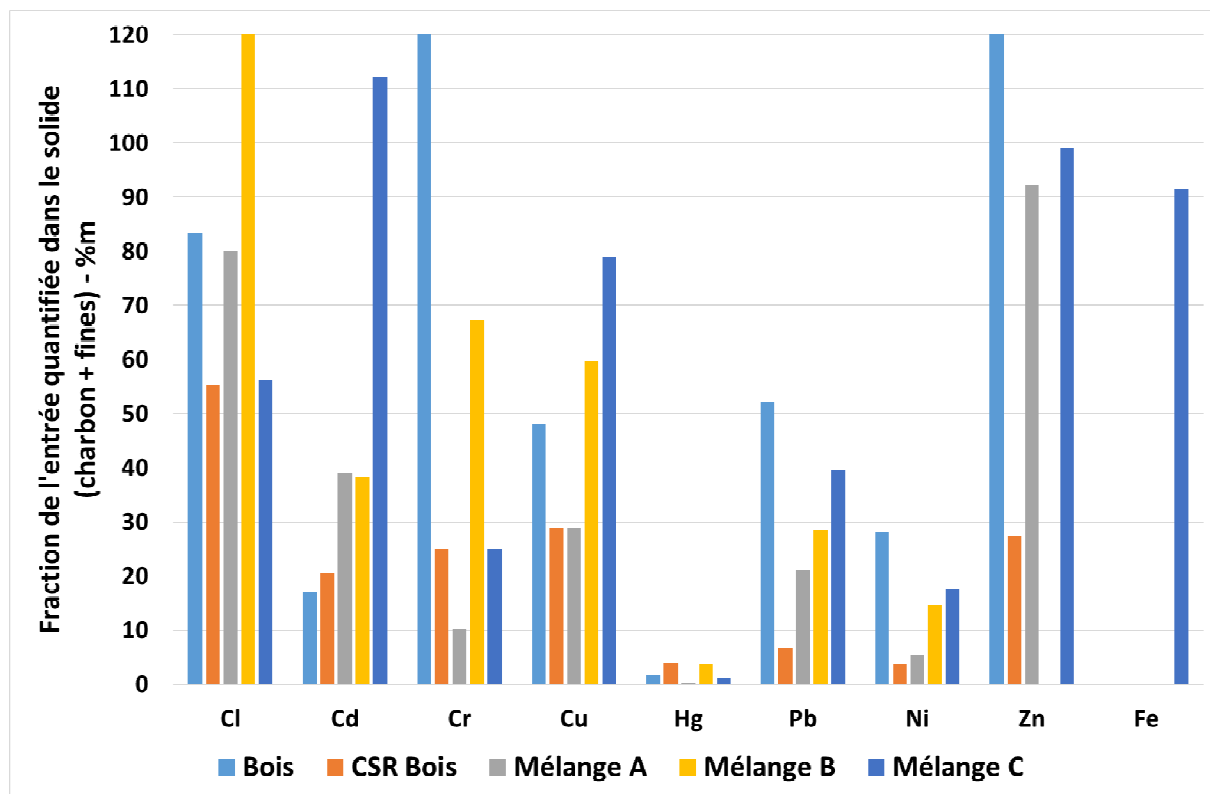


Figure 89 : Bilans massiques en métaux lourds récupérés dans le solide (charbon et fines). (Les valeurs pour le chlore du Mélange B (192%*m*), le chrome du Bois (399%*m*) et le zinc du Bois (811%*m*) ont été tronquées)

Le premier point mis en évidence par les analyses de métaux dans les solides restants est que les taux de récupération des bilans métalliques sont faibles. Ces faibles taux de récupération peuvent s'expliquer par trois facteurs:

- Premièrement, le cyclone a été fabriqué en interne et ses performances pour éliminer les particules sont apparues inférieures à celles des cyclones conçus industriellement. De plus, le cyclone est le seul traitement pour éliminer les particules et les particules plus fines peuvent s'échapper du cyclone.
- Deuxièmement, les tuyaux en aval du réacteur sont chauffés à 350 ° C pour éviter toute condensation de goudron et d'eau. À cette température, les métaux tels que le cadmium présentent une pression de vapeur non négligeable [86]. Compte tenu des faibles concentrations de ces métaux dans les solides, cela pourrait suggérer qu'ils sont restés à l'état gazeux à 350 ° C, entraînant de faibles taux de récupération. Expérimentalement, Tafur-Marinos et al. [85] ont obtenu après gazéification de biomasse des pertes de métaux atteignant 30% en poids pour le cuivre, 54% en poids pour le zinc, 66% en poids pour le plomb et jusqu'à 91% en poids pour le cadmium. De plus, ils ont obtenu des

augmentations de chrome (107% en poids) et de nickel (83% en poids), en raison de la contamination par des alliages d'acier provenant du réacteur. Cela pourrait expliquer le taux élevé de récupération du chrome dans le cas du Bois (399% en poids).

- Enfin, ces métaux sont en très faibles concentrations, ce qui leur a donné le nom d'éléments traces [51]. En conséquence, la quantification de ces métaux est très sensible aux incertitudes de mesure. Ce travail a été effectué à l'échelle pilote, ce qui conduit à des quantités relativement faibles d'échantillons (environ 500 g pour les charbons et 10 à 30 g pour les particules fines). De meilleures quantifications pourraient être atteintes avec des études à plus grande échelle et/ou pour des durées d'essai plus longues, permettant d'avoir plus d'échantillons.

Pour le Chlore du Mélange B, le Chrome du Bois, et le Zinc du Bois, les bilans excèdent 100% et atteignent 192 %m, 399 %m et 811 %m respectivement. Ces valeurs laissent penser à une pollution de l'échantillon où à une erreur de mesure. Les analyses ont été sous-traitées au laboratoire SOCOR, et les résultats n'ont pas été fournis avec des intervalles de confiance sur les mesures. Le chlore conduit en gazéification à la formation principalement de KCl, NaCl et HCl [100] qui ne représentent pas de potentiel toxique, en plus d'être relativement aisés à éliminer et ne créant pas d'effluent toxique. Dans le cadre de la valorisation énergétique des déchets, les dioxines (PCDD¹⁰) et furanes (PCDF¹¹) (contenant du chlore) sont peut-être LE polluant considéré comme le plus problématique [101]. Selon l'ICPE 2971, la valeurs limite dans les rejets atmosphériques est de 0,1 ng/Nm³ TEQ [28]. Les méthodes d'analyses sont très lourdes et les quantités disponibles à l'échelle pilote étant très petites, nous n'avons pas cherché les dioxines dans cette étude. La durée de prélèvement nécessaire était incompatible avec les durées de nos essais. Toutefois, le passage du syngaz dans le moteur pour une nouvelle combustion devrait contribuer à réduire les quantités émises.

N'étant pas un métal possédant des propriétés toxiques, nous avons choisi d'analyser le fer uniquement pour le Mélange C dans un objectif de revalorisation/récupération. Le fer présent dans le Mélange A se trouve sous forme de fils de fer, qui sont facilement récupérables et qui étaient au départ identifiés comme fer potentiellement récupérable sous cette même forme à la fin des tests. Le bilan massique en fer n'a donc pas été fait sur le Mélange A. On rappelle que les fils de fer représente 12%m du charbon du mélange A, et 0,98%m du bilan massique complet sur le test du Mélange A (chapitre 3 section 5.2 page 116). Les résultats montrent que le fer est en grande majorité récupéré dans les solides après gazéification.

Les faibles taux de récupération des métaux sélectionnés montrent qu'il est nécessaire de procéder à un nettoyage particulier du gaz de synthèse, d'autant plus en gazéification de CSR, afin de respecter les législations environnementales.

¹⁰ PCDD : Poly Chloro Dibenzo-p-Dioxines

¹¹ PCDF : Poly Chloro Dibenzo-p-Furanes

4.4.2. Concentrations dans les résidus

Nous nous intéressons premièrement à un aspect environnemental vis-à-vis des concentrations en métaux lourds, puis nous aborderons l'aspect récupération de métaux en deuxième partie.

4.4.2.1. Aspect environnemental

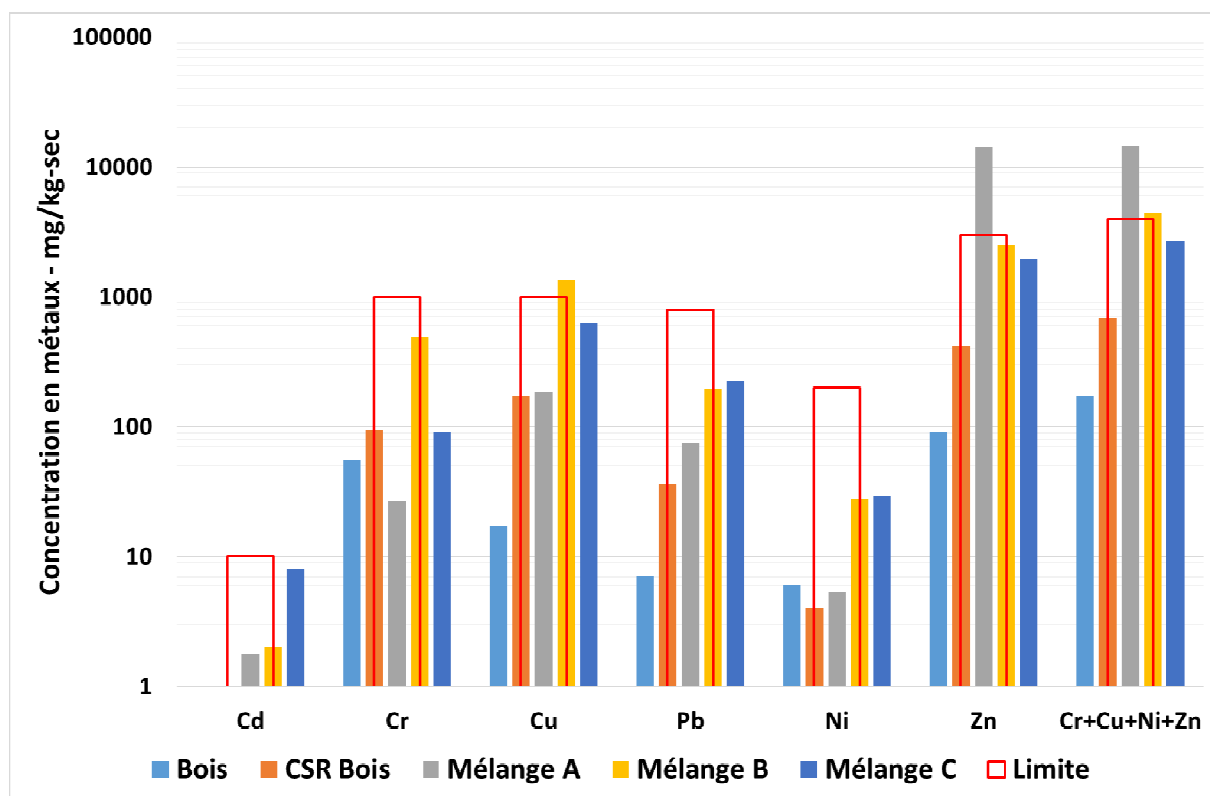


Figure 90 : Concentrations en métaux lourds dans les résidus avec, pour repère, la limite réglementaire à l'épandage.

Sur la Figure 90 sont représentées les concentrations en métaux dans le charbon ainsi que les limites selon la réglementation française (les valeurs détaillées sont reportées en annexe O). On peut noter que dans l'ensemble, les concentrations en métaux dans le charbon sont sous les limites. On note cependant un dépassement pour le Cuivre dans le cas du Mélange B et un dépassement du Zinc dans le cas du mélange A, qui entraînent des dépassements du critère Cr+Cu+Ni+Zn pour ces deux combustibles.

Dans le cas du mélange B, on retrouve des petits morceaux de cuivre, provenant très probablement de bout de fils (on rappelle que la teneur en cuivre dans le CSR Plastique est de 1292 mg/kg-sec, soit 0,12% m-sec). Un traitement plus poussé de ces déchets par utilisation de courant de Foucauld par exemple permettrait d'éliminer ce cuivre (et d'envisager un recyclage matière).

Dans le cas du Mélange A, les pneumatiques contiennent de l'ordre de 14 000 mg/kg-sec de Zinc (sur la base d'un pneu brut, donc avec l'armature métallique) utilisé sous forme d'oxyde de zinc ZnO. On notera que plus de 90% du zinc en entrée est récupéré dans le résidu et les fines particules (Figure 89). En considérant l'atmosphère de syngaz, on peut montrer que l'élément zinc se trouve a priori sous forme oxyde (Figure 109 en annexe N (page 277)) et ne peut pas être réduit dans les conditions de gazéification à l'air en lit fixe co-courant. L'oxyde de zinc montre une température de fusion de 1 974°C [74], bien au-dessus des températures rencontrées en gazéification, ce qui explique pourquoi il reste en très grande partie dans le résidu.

En se basant sur ces critères des métaux, il semble donc possible d'envisager une potentielle réutilisation des charbons de gazéification en tant qu'amendement de sols, à l'image des charbon de bois brut qui sont actuellement étudiés à ces fins d'enrichissement des sols sous le terme de « bio-char » [102], [103]. Il faut toutefois préciser que d'autres analyses sont nécessaires comme les mesures de HAP, dioxines... Cela ne sera possible que si le charbon résiduel n'est plus considéré comme un déchet mais comme une ressource, ce qui nécessite des analyses complémentaires, notamment des tests de lixiviation pour évaluer le caractère toxique de ces charbons vis-à-vis des métaux lourds.

De plus, en régime continu les résidus sont plus converti et donc soit les minéraux contenus dans le charbon se concentrent dans le solide résiduel, soit ils sont convertis et emportés dans le syngaz et contribuent à augmenter la charge de polluants dans le syngaz. On peut alors envisager qu'une conversion complète des résidus n'est pas à souhaiter, afin de conserver des teneurs en métaux lourds relativement faibles, du fait de la dilution par la partie carbonée. Cela ne concerne que les teneurs en métaux, et des analyses complémentaires sont à réaliser pour statuer sur le caractère toxique de ces résidus.

Cependant, si le solide résiduel reste toujours considéré comme un déchet, alors il semble plus intéressant de le convertir au maximum pour obtenir un maximum d'énergie et produire moins de déchets en masse/volume. Ce point nécessite une analyse plus poussée prenant en compte les coûts de traitement des déchets, le gain d'énergie par une conversion plus importante, le comportement du solide résiduel à des conversions plus importantes (e.g. formation de mâchefers), etc...

4.4.2.2. Valorisation économique des métaux dans les résidus

Dans cette partie nous nous intéressons aux potentiels de récupération des métaux à partir des résidus, en comparant avec les teneurs en métaux dans les minerais extraits du sol.

En particulier, nous nous intéressons au cuivre pour chaque CSR, au zinc dans le cas du Mélange A et au fer dans le cas du Mélange C. Les concentrations de ces 3 métaux dans le résidu et sur la base des cendres seules sont présentées dans la Table 45 :

Table 45 : Concentration en Cu, Zn et Fe dans les résidus et sur la base des cendres

Elément	Bois	CSR Bois	Mélange A	Mélange B	Mélange C
Cu - mg/kg-sec	17	171	184	1357	622
Zn - mg/kg-sec	90	420	14267	2511	1959
Fe - mg/kg-sec	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	99581
Teneurs cendres résidus - %m	8,9	12,6	24,9	31,6	41,6
Cu - %m base cendres	0,019	0,135	0,074	0,430	0,150
Zn - %m base cendres	0,101	0,332	5,73	0,795	0,471
Fe - %m base cendres	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	23,938

4.4.2.2.1. Le Cuivre

Pour les résidus issus de CSR Bois et de Mélange C, les teneurs en cuivre sur la base des cendres sont relativement proches et atteignent 0,135 et 0,150 %m-sec, respectivement. Pour le résidu du Mélange B, la teneur en cuivre grimpe même jusqu'à 0,430%m.

Pour rappel, le minerai de cuivre extrait de nos jours contient de l'ordre de 0,4 à 0,8%m de Cu. Cette gamme de valeur prend en compte le coût énergétique (et donc financier) de l'extraction et du traitement du minerai, qui représente les étapes les plus énergivores et les plus dépendantes de la richesse du minerai, alors que les étapes d'enrichissement et de raffinage ne dépendent que très peu de la teneur en minerai [9].

4.4.2.2.2. Le Zinc

Pour le résidu du Mélange A, la teneur en zinc sur la base des cendres seules atteint 5,73%m.

Pour information, il existe 2 principaux types de minerai de zinc exploités dans le Monde [52]:

- Le minerai provenant de gisement sédimentaire (Sedex en anglais pour SEDimentary EXhalative deposit) contenant un haut taux de zinc, de 10 à 15%m de zinc (and 2 à 5%m de plomb).
- Le minerai provenant de gisements dits MVT, pour Mississippi Valley Type, contenant beaucoup moins de zinc allant de 2 à 6%m de zinc.

Les cendres issues du résidu du Mélange A montrent donc une teneur en zinc similaire aux minerais issus des gisements type MVT. Là encore, il n'y a pas besoin de dépenser de l'énergie pour l'extraction de ce charbon ni pour son broyage (ou très peu suivant la granulométrie requise).

4.4.2.2.3. Le Fer

Pour le résidu issu du Mélange C, la teneur en fer atteint 23,9% sur la base des cendres. Nous abordons plus en détail la récupération potentielle du fer dans la partie 4.5, avec une analyse plus détaillée de la composition chimique des billes.

4.4.3. Concentrations dans les fines particules

Dans cette partie nous présentons les analyses en métaux contenus dans les fines particules, recueillies par le cyclone.

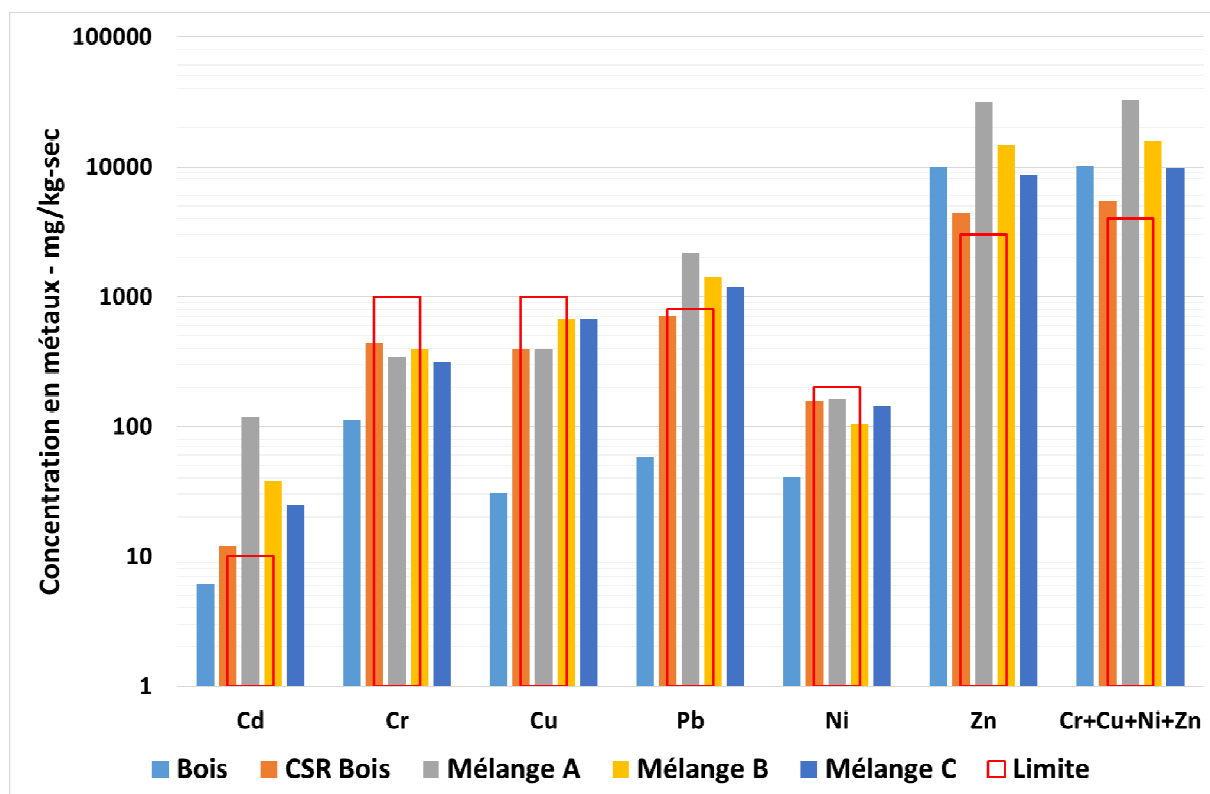


Figure 91 : Concentrations en métaux lourds dans les fines particules

Sur la Figure 91 sont représentées les concentrations en métaux dans le charbon ainsi que les limites selon la réglementation française (les valeurs détaillées sont reportées en annexe O). Comparées aux concentrations dans les charbons, on remarque une augmentation des concentrations pour tous les métaux. Cela est dû en partie à la plus haute teneur en cendres dans les fines particules mais aussi au fait que parmi les métaux étudiés, le cadmium et le plomb notamment ont une tendance à être volatile [86], c'est-à-dire à se retrouver en phase gaz à « faible » température.

Seules les fines provenant du Bois ont des teneurs plus faibles que les limites de la réglementation, à l'exception des teneurs en zinc.

On remarque que pour le chrome, le cuivre et le nickel, les concentrations dans les fines particules sont inférieures aux limites de la réglementation pour tous les combustibles.

En revanche, les limites sont dépassées pour les teneurs en cadmium pour tous les CSR, pour les teneurs en plomb pour les Mélanges et pour les teneurs en zinc pour tous les combustibles.

En considérant les très faibles quantités de fines particules recueillies (entre 0,05 et 0,23%_m de la masse totale entrante air+combustible), il semble difficile d'envisager une valorisation de ces fines particules pour la récupération de métaux. Bien que l'enfouissement semble la seule option, il pourrait être intéressant de chercher une voie de valorisation de ces fines particules, et ne pas se contenter d'une méthode dont on sait qu'elle n'est pas durable dans le temps.

4.5. Corps métalliques retrouvés dans le charbon du Mélange C

Dans cette partie nous nous intéressons aux corps étrangers retrouvés dans le résidu, en particulier les corps métalliques.

Lors des tests avec le Mélange C, contenant 20%_m de Boues de STEP, nous avons retrouvés à l'œil nu de nombreuses billes métalliques (Figure 92 b). Comme ces billes semblaient être métalliques, on a passé un aimant au-dessus ce qui les a attirés. En passant l'aimant au-dessus du charbon nous avons récupérés une masse noire comprenant du charbon mais aussi des billes (Figure 92 a).

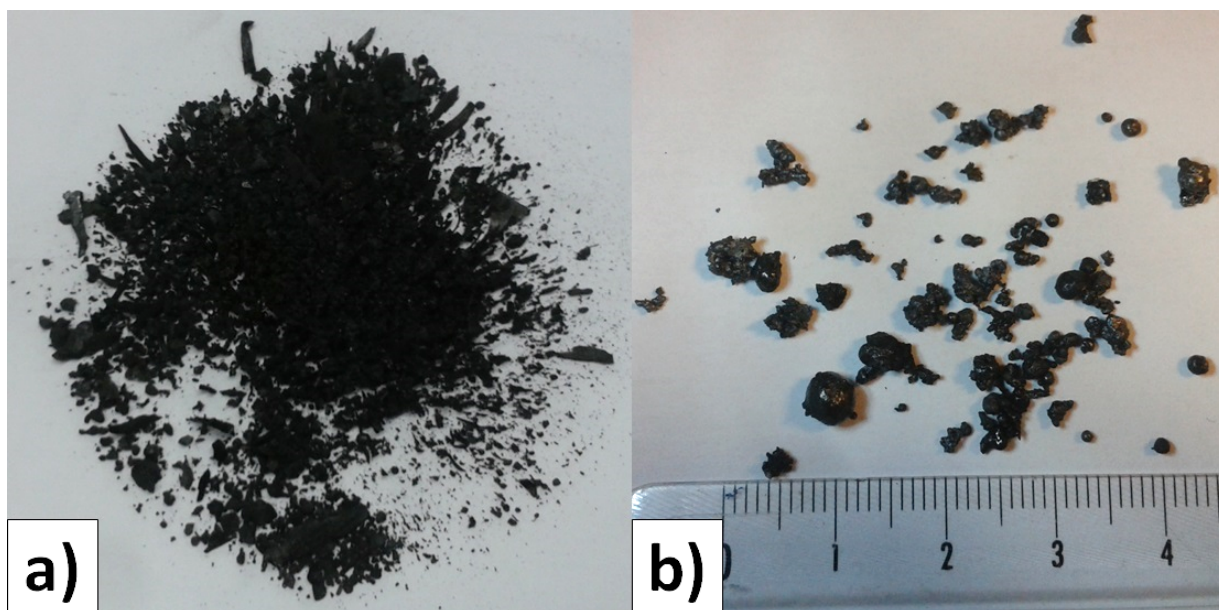


Figure 92 : a) Résidu récupéré à l'aide d'un aimant (aimant sous la feuille) – b) billes métalliques extraites à l'œil nu

Le caractère magnétique/aimantable de cette matière et de ces billes nous a incité à effectuer des analyses complémentaires afin d'en savoir plus sur ces billes. Nous avons donc procédé à l'analyse de la composition chimique en métaux, puis une analyse de Diffraction en Rayon X afin d'essayer de connaître la nature de ces métaux.

4.5.1. Composition chimique des billes

La composition chimique des billes a été sous-traitée au laboratoire SOCOR en ce qui concerne les métaux, et les analyses élémentaires C-H-N ont été faites au laboratoire BioWooEB. Les teneurs en C-H-N sont obtenus par combustion de l'échantillon, il s'agit de carbone, hydrogène et azote non liés aux métaux mais plutôt contenus dans les morceaux de charbon présents. Pour les analyses, chacun des deux échantillons a été broyés dans un mortier céramique afin d'éviter toute pollution en métaux par l'équipement de broyage.

Le choix des métaux recherchés dans ces matières s'est fait en prenant en compte les métaux qui sont problématiques lors du recyclage du fer [104] :

- L'aluminium et le titane (et le silicium) sont complètement évacués dans le laitier
- Le chrome, le manganèse et le phosphore sont partiellement éliminés dans le laitier
- Le plomb et le zinc sont éliminés dans les gaz et récupérés dans les filtres à particules et sont revalorisés)
- le cuivre, étain, nickel et molybdène restent en totalité dans l'acier.

La composition chimique des billes et de la poudre métallique (la totalité récupérée à l'aimant) sont présentée dans la Table 46 :

Table 46 : Composition élémentaire des billes et du charbon récupérés par aimant

Elément	Résidu récupéré par aimant	Billes métalliques	Unité
Fe	27,2	26,3	%m-sec
P	7,2	9,8	
Al	1,2	2,0	
Ti	0,42	0,79	
Zn	2268	1673	ppm-m-sec
Mn	781	1104	
Cu	529	790	
Pb	238	450	
Cr	358	187	
Ni	232	73	
Sn	44	18	
Mo	26,6	11,5	%m-brut
C*	31,1	0,6	
H*	0,8	0,1	
N*	2,1	0	

* : Résultats obtenus avec la norme EN 15407 [48]

Les analyses des billes ou du résidu récupéré par aimant sont très proches l'une de l'autre en ce qui concerne les métaux. Pour le carbone, l'hydrogène et l'azote, les billes montrent des valeurs proches de zéro, étant donné qu'elles ne contiennent pas de charbon après un tri manuel. Par contre le résidu récupéré par l'aimant montre une teneur en carbone de 31%_{m-sec}, une teneur en hydrogène de 0,8%_{m-sec}, et une teneur en azote de 2,1%_{m-sec}. Il serait possible que ces particules de charbon renferment de fines particules de fer (cf Figure 93), ce qui permet de les séparer grâce à un aimant.

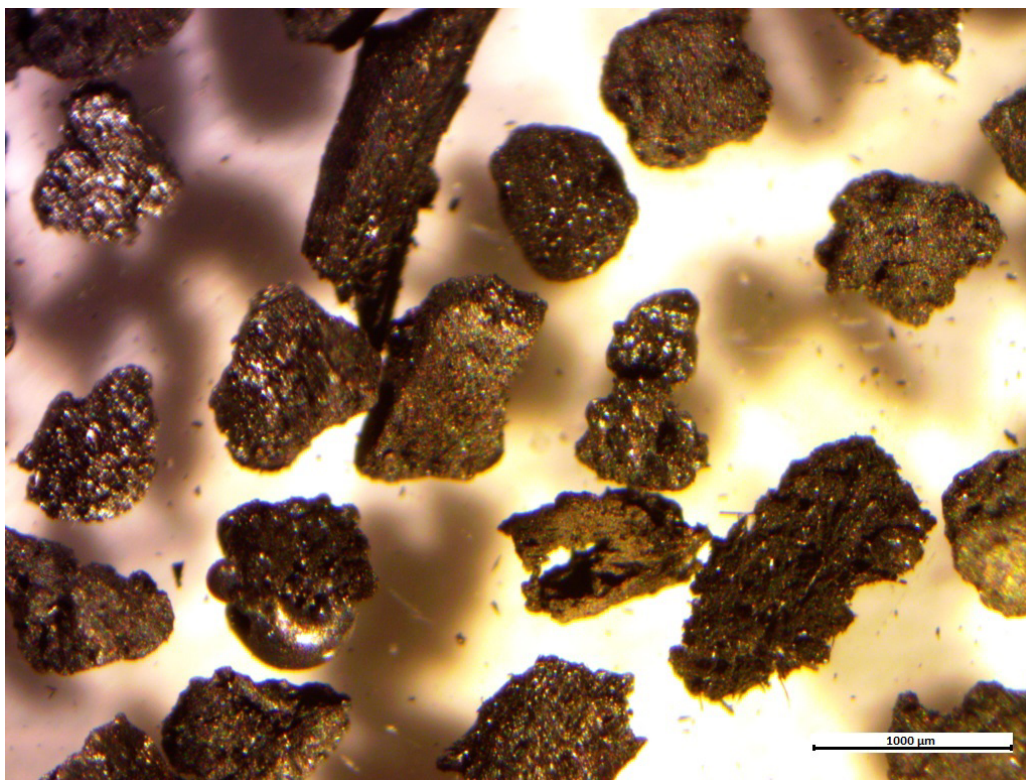


Figure 93 : Photographie au microscope optique du résidu issu du Mélange C - Fraction 500-710μm - échelle 1000μm

En comparant les analyses en métaux des billes avec les analyses en métaux du résidu issu du mélange C, on constate une plus grande concentration en chrome, cuivre, nickel et plomb dans les billes. Par rapport aux bois déchets, les boues de STEP contiennent plus de calcium [19], or l'ajout de calcium dans un combustible en gazéification conduit à abaisser le point de fusion des cendres [105]. L'ajout de 20%_m de boues de STEP a donc augmenté la teneur en calcium dans le mélange, ce qui a pu favoriser la création de ces billes métalliques à l'aspect fondus. Il semble qu'en fondant, ces billes aient accumulé les métaux environnants.

Ces billes (et une partie de charbon) peuvent être facilement éliminés du résidu à l'aide d'un aimant, cela représente donc un moyen d'éliminer ces métaux (dont des métaux lourds) du charbon résiduel, et donc de « purifier » le résidu. Il serait intéressant de pouvoir recycler ces métaux et de les réintégrer dans une filière de production.

Le fer présent dans les billes provient originellement de chlorure ferrique FeCl_3 . Au cours de la présente étude, la récupération de fer a atteint un peu plus de 90%_m. Donc en plus de consommer les boues (autrement que l'épandage qui est très controversé) et de produire de l'énergie avec, la gazéification en lit fixe co-courant permet de récupérer facilement plus de 90%_m du fer présent dans les boues (voire plus avec un bon système de filtration du syngaz, permettant de récupérer les fines particules contenant du fer).

En considérant les métaux problématiques pour la revalorisation du fer [104], il semble que le phosphore puisse être le problème majeur vu ses hautes teneurs. L'étain et le nickel ont de très faibles teneurs donc parmi les métaux restant dans l'acier, le cuivre semble être le plus problématique vu sa concentration.

4.5.2. Essai de caractérisation par diffraction rayon X (XRD)

Afin de pouvoir identifier sous quelle forme se trouve ses éléments dans les billes, nous avons pensé à analyser les billes par diffraction à rayon X. Les billes ont été broyées pour obtenir une fine poudre qui a ensuite été analysée. Le diagramme obtenu est reporté sur la Figure 94.

Les signaux de références des minéraux reportés sur le graphique ont été obtenus en cherchant sur la base de données « American Mineralogist Crystal Structure Database » [106].

Le signal montre une multitude de pics, ce qui rend difficile la comparaison avec les minéraux de référence. Cependant, on remarque que plusieurs pics correspondent à la Magnétite Fe_3O_4 (en orange). On remarque aussi les pics caractéristiques du Quartz SiO_2 (en vert).

Il semblerait qu'on retrouve aussi les signaux de la Marcassite FeS et de la Wustite FeO . Cependant, les pics sont relativement faibles et il devient difficile de conclure de façon certaine.

Le fer provient de l'utilisation de chlorure ferrique FeCl_3 lors du traitement des eaux usées. Ce fer se trouve donc à l'état d'oxydation +III. L'analyse en DRX de la boue ne présente que très peu de pics, et il semblerait que ces rares pics soient ceux correspondant au Quartz (le diagramme de DRX des boues de STEP est disponible en annexe N sur la Figure 108 page 253). De plus, la boue étant stockée et séchée à l'air dans une serre, l'état d'oxydation du fer est *a priori* toujours +III.

On observe donc une réduction du fer, présent à l'état d'oxydation +III dans la boue, et présent à l'état d'oxydation +II et +III dans Fe_3O_4 dans les billes, voire +II sous forme de FeO ou FeS . Pour la suite nous allons faire l'hypothèse que le fer dans la boue se trouve sous forme de Fe_2O_3 , dont l'hématite est une forme cristallisée.

L'atmosphère gazeuse présente dans le réacteur montre de fortes concentrations en H_2 et CO , ce qui la rend réductrice. Cette atmosphère réductrice a donc permis de réduire le fer sous forme de Fe_2O_3 . Oh et Noh [107] ont étudié la réduction de particules d'hématite (Fe_2O_3) dans des atmosphères composées de N_2 , H_2 et CO . Ils ont montré qu'à 1300°C , une atmosphère contenant 25%v de H_2 (reste N_2) réduit les particules d'hématite 7 fois plus rapidement qu'une atmosphère contenant 25%v de CO (reste N_2). Cela explique donc la faible concentration en H_2 retrouvée dans le syngaz issu du mix C (pour rappel entre 7,9 et 11,7%v). La réduction du fer semble avoir en partie consommé du dihydrogène du syngaz.

Ce phénomène peut être représenté par l'utilisation d'un diagramme d'Ellingham, reprenant alors les domaines d'existences des différentes espèces en jeu. Les données thermodynamiques concernant le fer et ses oxydes ainsi que celle concernant le carbone (charbon) et le monoxyde de carbone sont représentées sur la Figure 95. La Figure 95 représente les courbes d'équilibres en fonction de la température et du potentiel en oxygène, exprimé par le rapport des pressions en CO_2 et CO . Les données thermodynamiques et les calculs permettant de créer cette figure sont reportés en annexe P.

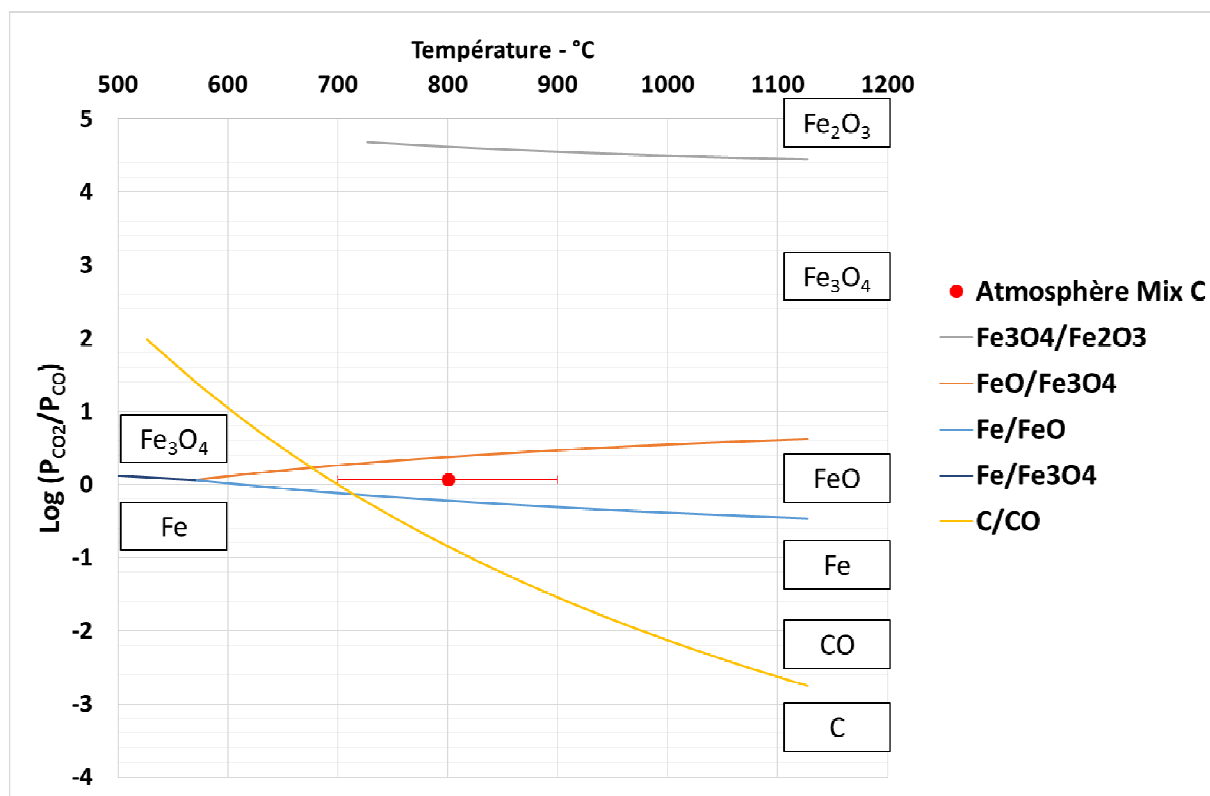


Figure 95 : Diagramme d'Ellingham en fonction de la température et des pressions de CO₂ et CO – localisation de l'atmosphère du syngaz issu du Mélange C (point rouge)

La position du point correspondant à l'atmosphère du syngaz issu du mélange C montre qu'à l'équilibre le fer se trouve sous forme FeO dans la gamme de température de 700 à 900°C, représentant la gamme de température du syngaz dans le réacteur.

Cependant, cet état correspond à l'équilibre thermodynamique. Les billes retrouvées montrent plutôt la présence de Fe₃O₄ qui est légèrement plus oxydé. Il se pourrait que cette différence soit due à la formation des billes et à leurs regroupements, qui aurait alors réduit la surface accessible pour la réduction du fer. Une étude plus en détail de la structure de ces billes pourrait permettre d'éclaircir les mécanismes de formation de ces billes.

De plus, le charbon et les billes ont été manipulés à l'air libre puis stocké dans des sacs non hermétique, une oxydation lente par l'oxygène de l'air a pu se faire, entraînant une modification du FeO vers du Fe₃O₄.

Le fait d'avoir réduit le fer confère des propriétés magnétiques aux billes, ce qui permet de les éliminer très facilement du résidu.

5. Conclusions

La gazéification à l'air de bois produit des composés polluants, en tant que procédé de conversion thermochimique, et l'utilisation de CSR, contenant plus de précurseurs de polluants que le bois, était donc susceptible de produire plus de polluants, voire de nouveaux polluants.

Les CSR étudiés dans ce travail de thèse montrent des teneurs plus élevées en soufre, azote et métaux lourds. Comme on peut le penser de façon intuitive, on peut montrer que, globalement, une augmentation de ces précurseurs de polluants dans les combustibles en entrée conduit à des concentrations plus importantes en polluants dans les effluents, et même à la présence de nouveaux composés polluants.

Ainsi, l'ajout de plastique dans le mélange de CSR conduit à des teneurs plus élevées en goudrons. L'augmentation de plastique conduit à une augmentation des composés en phase vapeur dans le réacteur, et donc à un enrichissement local de combustible dans la zone de combustion. L'air arrivant au même débit, il ne peut pas tout consommer, ce qui conduit à plus de goudrons. L'ajout de pneus, contenant des cycles benzéniques et des HAP dans sa composition, conduit à une augmentation de ces composés dans les effluents.

Concernant le soufre, l'augmentation de la teneur en H_2S dans le syngaz suit l'augmentation de soufre dans le combustible initial. Le CSR Bois conduit aux mêmes polluants et dans les mêmes concentrations qu'avec de Bois, ce qui en fait un substitut prometteur. L'ajout de 20%_m de CSR Pneu, Plastique et Boues augmente significativement les teneurs en polluants soufrés, ainsi que leurs concentrations. L'utilisation de ces CSR est possible mais elle requiert la mise en place d'un procédé spécial d'élimination de ces polluants.

L'utilisation du « Tar Protocol » pour les goudrons de gazéification a montré des limites en particulier dans le cas des composés soufrés. Des modifications sont à prévoir pour prendre en compte des teneurs plus élevées en polluants qui ne sont habituellement pas présent avec de la biomasse.

Concernant l'azote, l'augmentation de polluants ne se fait pas de façon linéaire avec l'augmentation de précurseurs dans le combustible. Ainsi le CSR Bois montre des teneurs plus faibles en polluants azotés que les mélange avec du plastiques (A et B), alors que sa teneur en azote est plus importante. L'azote contenu dans le pneu, les plastiques et les boues pourrait être lié à des composés plus sensibles à la pyrolyse et qui donc se retrouvent plus facilement en phase vapeur. Aussi, la présence de composés hydrocarburés dans les plastiques pourrait favoriser la recombinaison de l'azote avec ceux-ci et former des cycles aromatiques azotés (ex. pyridine et quinoléine).

Concernant les métaux, les résidus montrent de faibles teneurs en métaux lourds. Dans l'optique de limiter les coûts de traitement de ces solides, le choix de ne pas convertir complètement le solide en syngaz pourrait être fait afin de conserver des teneurs faibles en métaux lourds, au détriment de rendements de conversion plus faibles. L'objectif étant d'obtenir des teneurs en métaux dans les résidus suffisamment faibles pour que leurs statuts ne requièrent pas un traitement spécial, et donc coûteux (e.g. s'ils deviennent des déchets dangereux). Cependant, nous n'avons pas pris en compte les teneurs en autres polluants dans les résidus comme les HAP, les dioxines... qui sont tout aussi importants que les métaux lourds.

Pour les fines particules des CSR, les teneurs en métaux sont plus élevées que dans les résidus. Selon la norme d'épandage de boues sur les sols, le cadmium, le plomb et le zinc montrent des teneurs plus élevées que les limites environnementales. Leur retraitement reste donc *a priori* uniquement l'enfouissement, avec le côté positif qu'elles ne représentent qu'une très faible fraction massique du combustible initial.

La gazéification à l'air semble un bon moyen de récupérer des métaux (clous, vis, fils), contenus initialement dans les déchets. Ces métaux sont contenus dans des matières (bois, gomme) et ne peuvent pas être récupérés par un aimant. Le passage en gazéification permet de convertir les matières et de récupérer alors les parties métalliques, libres. De plus, l'atmosphère réductrice créée par le syngaz permet aussi de réduire des métaux, qui étaient à la base sous des formes oxydées.

« La difficulté de réussir ne fait qu'ajouter à la nécessité d'entreprendre »

Figaro

Acte I, scène 6

Le Barbier de Séville - Beaumarchais

Conclusion générale

-

Perspectives

CONCLUSION GENERALE

Le premier objectif des travaux menés était de prouver la faisabilité de la gazéification de déchets conditionnés sous forme de Combustible Solides de Récupération (CSR) avec la technologie des réacteurs à lits fixe co-courant. Le deuxième objectif était d'évaluer, d'identifier et de quantifier au maximum les polluants produits par l'utilisation de CSR. Des travaux préliminaires à l'échelle industrielle ont permis de créer une base de travail pour une étude détaillée à l'échelle pilote.

Premièrement, nous avons abordé dans ce travail le point de vue d'un développement de technologies dites « low-tech » pour la production d'énergie. La production à base de fossiles, conduisant à une évolution soudaine de la composition de l'atmosphère à l'échelle de l'histoire de la Terre, doit changer pour un autre modèle, contraint et forcé. Les technologies actuelles produisant des énergies renouvelables demandant une grande quantité de métaux spécifiques, il semble difficile, en l'état, de garder durablement le même niveau de vie. La gazéification à l'air en lit fixe co-courant permet de produire force, électricité et chaleur à petite échelle, et a démontré son utilité et sa robustesse par le passé. La gazéification est un complément intéressant aux énergies renouvelables intermittentes que sont les éoliennes et panneaux solaire.

La création et l'utilisation de CSR représente une avancée dans le domaine de la valorisation énergétique des déchets. Ce statut, grâce au développement d'un tri plus avancé et performant des déchets, permet de récupérer plus de matières ainsi que de donner conférer un statut positif à la valorisation énergétique. Les déchets en vrac sont une charge à traiter et possèdent des qualités médiocres en tant que combustibles, là où les CSR représentent des combustibles de meilleures qualités. Cependant une caractérisation précise est nécessaire afin de représenter au mieux les potentiels des CSR, pour les différentes applications possibles (pyrolyse, gazéification, combustion).

Du point de vue des performances et du déroulement du procédé, nous avons montré que le CSR Bois semble être un substitut prometteur du Bois. Les compositions du syngaz sont similaires à celles obtenus par les gazogènes fonctionnant au bois. Bien que dimensionnée pour utiliser du bois ou du charbon, nous avons également montré que la gazéification à l'air en lit fixe co-courant de CSR de pneumatiques, plastiques, et boues de STEP est possible. Limité à 20%_m, l'ajout de CSR non-ligneux à du CSR Bois conduit à des performances proches de celles du CSR Bois, bien que légèrement plus faibles. Des différences entre les propriétés physico-chimiques des CSR non-ligneux et du bois, à l'origine de comportements différents en gazéification à l'air. En conséquence, la composition du syngaz est modifiée avec les Mélanges : le syngaz contient moins de H₂ et de CO, compensé par une plus grande proportion de CH₄, de C₂H₄ et de C₂H₆. Les rendements énergétiques globaux d'une unité utilisant les 4 CSR étudiés semblent pouvoir satisfaire les conditions imposées par le statut ICPE 2971.

Nous avons mis en évidence la production d'une plus grande quantité de polluants lorsqu'on utilise du CSR par rapport au Bois, ce qui est logique et était attendu. Spécifiquement, le CSR

Bois ne produit que des composés azotés en plus grande quantités, en particulier du NH_3 et des goudrons azotés. Ces polluants sont relativement aisés à éliminer, ce qui renforce le caractère prometteur du CSR Bois vis-à-vis du Bois. Les CSR en mélange produisent plus de goudrons, provenant d'une moins bonne conversion thermochimique des matières non-ligneuses. Les plus hautes teneurs en composés polluants soufrés et azotés représentent un des points critiques de l'utilisation de CSR. Le traitement de ces composés se fait en pratique dans des tours de lavages, mais les propriétés acido-basiques antagoniste des composés soufrés et azotés pourraient nécessiter l'utilisation de deux étapes, renforçant alors l'impact du post-traitement du syngaz. De plus, on se retrouve avec de nouveaux effluents à traiter, ce qui alourdit encore plus le coût du traitement.

Pour les solides résiduels, les résidus de réacteur peuvent être réinjectés dans le réacteur pour un meilleur rendement mais il pourrait être intéressant de considérer l'option de ne pas convertir totalement le résidu, afin de ne pas trop concentrer les métaux lourds. Cette dernière option reste encore très hypothétique, compte tenu du statut de déchets de ces résidus. Tout dépend du potentiel de réutilisation de ces solides. Nous avons aussi montré que les teneurs en fer, cuivre et zinc sont de l'ordre de celles trouvées dans les minerais bruts. La revalorisation de ces métaux permettrait de réduire la pression sur les stocks dans les mines, tout en réduisant le gaspillage que représente l'enfouissement sur les métaux. Les fines particules, compte tenu du faible volume qu'elles représentent, ne semblent pas présenter de potentiel de valorisation particulier. Leurs teneurs en métaux lourds étant aussi plus hautes, la solution pour les revaloriser, autrement que par l'enfouissement, semble encore loin.

L'utilisation de CSR en gazéification en lit fixe co-courant est donc faisable techniquement, avec des performances intéressantes. Cependant la production de polluants est inévitable, et comme pour la biomasse avec les goudrons, la présence de ces polluants est le point décisif/limitant de l'avenir de la filière CSR en gazéification et plus particulièrement en lit fixe co-courant. Le coût des installations de traitement du syngaz sont relativement élevés pour des petites tailles d'installations, ainsi que les coûts sur le retraitement des effluents. Les limitations sur les rejets environnementaux mises en place pour l'utilisation de CSR dans le cadre de l'ICPE 2971 sont relativement contraignantes. Pour que l'utilisation de CSR autres que CSR Bois ne soit pas compromise à petite échelle, il est nécessaire de continuer la recherche sur l'amélioration des propriétés des CSR d'une part ainsi que sur les performances de conversion des réacteurs d'autre part, afin de respecter ces limitations.

Cela nous ramène au point présenté au début de cette thèse : avec comme objectif de vivre durablement, nous devons réduire nos consommations ce qui passe par des changements de comportement pour vivre plus sobrement, mais aussi par l'utilisation d'équipement moins sophistiqués et plus robustes.

Perspectives

Les résultats obtenus permettent d'établir un premier socle de connaissances de la gazéification à l'air de CSR en lit fixe co-courant. Cette thèse apporte des éléments nouveaux qui méritent d'être approfondis par des études à venir. Nos travaux nous ont permis de mettre en lumière plusieurs points qui nous semblent intéressants :

- Des tests en continu à l'échelle pilote sont à réaliser pour obtenir des résultats sur les rendements matière et énergie, proches de ceux obtenus à l'échelle industrielle.
- Une étude approfondie des mécanismes de dégradation thermique des CSR pourrait apporter des connaissances sur leur comportement et ainsi pouvoir adapter ou bien le réacteur, ou bien le combustible de façon à prendre en compte les différences par rapport au Bois et atteindre des rendements intéressants.
- Les CSR contiennent de fortes teneurs en métaux dont certains sont aussi utilisés en tant que catalyseurs dans d'autres travaux. Ces métaux pourraient jouer le rôle de catalyseurs *in situ*. Une étude de l'influence de ces métaux sur la composition du syngaz et sur la composition des goudrons pourrait mettre en évidence des mécanismes permettant d'orienter la production/la destruction de tel ou tel composé.
- La gazéification comme l'incinération permet de concentrer les métaux dans le solide résiduel. Les métaux utilisés de manière dispersive comme pigment dans les peintures ou produits cosmétiques ne sont aujourd'hui pas recyclés et sont donc perdus. Il semble que la gazéification permette de récupérer ces métaux, de plus sous forme réduite pour certains. Une étude plus approfondie sur le potentiel de récupération des métaux par gazéification est utile et nécessaire, permettant de lutter face à l'utilisation démesurée de toutes les ressources métalliques.
- La fraction de molécules non identifiées dans les goudrons est plus élevée pour les CSR, en particulier avec les CSR pneu, plastique et boues de STEP. Il semblerait qu'une grande partie de ces composés appartienne à la famille des composés Aromatiques. Une augmentation des composés quantifiables est à envisager si le travail avec des CSR est poursuivi.
- Une étude de la structure des CSR permettant d'identifier sous quelle forme se trouvent les précurseurs de polluants (S, N, métaux lourds) complétée par une étude sur la décomposition de ces éléments pourrait permettre de trouver les mécanismes de décomposition et formation de polluants en gazéification.
- Nous avons mis en évidence la présence de composés polluants dans le syngaz en plus grand nombre avec l'utilisation de CSR. Nous pensons qu'il est indispensable de s'intéresser en détail aux techniques d'épuration du syngaz de ces composés ainsi que sur les traitements des effluents résiduels. Ce point représente d'ailleurs le point majeur à débloquent pour permettre une utilisation plus large de la gazéification.

« All I know is that to me
You look like you're lots of fun
Open up your lovin' arms
Watch out, here I come

You spin me right 'round, baby
Right 'round like a record, baby
Right 'round, 'round, 'round
You spin me right 'round, baby
Right 'round like a record, baby
Right 'round, 'round, 'round »

You spin me round (like a record) – Dead or Alive

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Centre national de ressources textuelles et lexicales - CNRTL, "Energie." [Online]. Available: <http://www.cnrtl.fr/definition/énergie>. [Accessed: 15-Sep-2018].
- [2] International Energy Agency - IEA, "World Energy Balances: Overview," 2018.
- [3] Commissariat général au développement durable, "Bilan énergétique de la France en 2016," 2017.
- [4] British Petroleum, "BP Statistical Review of World Energy 2017," 2017.
- [5] ADEME, "Ademe Déchets édition 2015," Angers, 2016.
- [6] OECD, "Towards Green Growth," 2011.
- [7] RTE, "Bilan électrique 2015," 2016.
- [8] ADEME, "Un mix électrique 100% renouvelable ? Analyses et optimisations - Un travail d'exploration des limites du développement des énergies renouvelables dans le mix électrique métropolitain à un horizon 2050," 2016.
- [9] E. van der Voet, R. Salminen, M. Eckelman, G. Mudd, T. Norgate, and R. Hirsch, "UNEP (2013) ENVIRONMENTAL RISKS AND CHALLENGES OF ANTHROPOGENIC METALS FLOWS AND CYCLES," Mar. 2013.
- [10] P. Bihouix, *L'Age des Low-Tech*. 2014.
- [11] UNEP, "Basel Convention On The Control of Transboundary Movements Of Hazardous Wastes and Their Disposal," 1989.
- [12] Parlement et conseil européen, *Directive 2008/98/CE du parlement européen et du conseil du 19 novembre 2008 relative aux déchets et abrogeant certaines directives*. 2008.
- [13] D. Hoornweg, P. Bhada-Tata, and A. Joshi-Ghani, "What a waste: A global review of solid waste management," Washington, DC 20433 USA, 2012.
- [14] OECD/IEA, "Energy Technology Perspectives 2016 (ETP) - Annex I : Municipal solid waste potential in cities," pp. 1–9, 2015.
- [15] A. Karagiannidis and S. Kontogianni, "Handbook on Waste management in developing countries," 2012.
- [16] G. Heinz and P. Hautzinger, "Meat processing technology for small- to medium-scale producers - chapt 20 and 21," in *Meat Processing Technology for Small to Medium Scale Producers*, Bangkok: Food and Agriculture Organization of the United Nations - Regional Office for Asia and Pacific, 2007, pp. 249–276.
- [17] L. Lombardi, E. Carnevale, and A. Corti, "A review of technologies and performances of thermal treatment systems for energy recovery from waste," *Waste Manag.*, vol. 37, pp. 26–44, 2015.
- [18] ISWA, "Waste-to-Energy State-of-the-Art-Report," p. 210, 2013.
- [19] ECN - Energy research Center of the Netherlands, "Phyllis 2 - Database for Biomass and Waste." [Online]. Available: <https://www.ecn.nl/phyllis2/>.

- [20] W. H. J. Graus, M. Voogt, and E. Worrell, "International comparison of energy efficiency of fossil power generation," *Energy Policy*, vol. 35, no. 7, pp. 3936–3951, 2007.
- [21] RTE, "Bilan électrique 2013," 2014.
- [22] RTE, "Bilan électrique 2014," 2015.
- [23] U. Arena, "Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review," *Waste Manag.*, vol. 32, no. 4, pp. 625–639, 2012.
- [24] B. Leckner, "Process aspects in combustion and gasification Waste-to-Energy (WtE) units," *Waste Manag.*, vol. 37, pp. 13–25, 2015.
- [25] H. A. M. Knoef, *Handbook Biomass Gasification*. BTG biomass technology group, 2005.
- [26] IPCC, *Changements climatiques 2014 Rapport de synthèse*. 2014.
- [27] Journal Officiel de la République Française - JORF, *Arrêté du 23/05/16 relatif à la préparation des combustibles solides de récupération en vue de leur utilisation dans des installations relevant de la rubrique 2971 de la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement*, vol. 120. France, 2016.
- [28] Journal Officiel de la République Française - JORF, *Arrêté du 23/05/16 relatif aux installations de production de chaleur et/ou d'électricité à partir de déchets non dangereux préparés sous forme de combustibles solides de récupération dans des installations prévues à cet effet relevant de la rubrique 2971*. France, 2016.
- [29] European Parliament and the Council of the European Union, *Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste - Waste Incineration Directive (WID)*, vol. L332. 2000, pp. 91–111.
- [30] AFNOR, *NF EN 15359 - Combustibles Solides de Récupération - Spécifications et classes*. France, 2011.
- [31] P. Cognard, "Collage du bois - Colles. Adhésifs. Liants," *Tech. l'ingénieur*, no. BM7635, 2006.
- [32] P. Cognard, "Collage du bois - Colles et adhésifs et leurs caractéristiques," *Tech. l'ingénieur*, no. BM7634, 2005.
- [33] Aliapur, "Utilisation des pneus usagés comme combustible alternatif," 2014.
- [34] INRS, "Noir de Carbone - Fiche toxicologique n°264," 2007.
- [35] L. Guinard, G. Deroubaix, M. Roux, A. Levet, and V. Quint, "Évaluation Du Gisement De Déchet Bois Et Son Positionnement Dans La Filière Bois/Bois Énergie," pp. 19–116, 2015.
- [36] Aliapur, "Aliapur - Rapport d'activité 2013," 2013.
- [37] Paprec, "Recyclage Plastique." [Online]. Available: <http://www.paprec.com/fr/comprendre-recyclage-paprec/valorisation-matiere/recyclage-plastique>. [Accessed: 15-Jan-2018].
- [38] P. Thauvin, "Traitement Mecano-Biologique (TMB) - Ademe," Angers, 2014.
- [39] S. A. . BIO Intelligence Service and S. A. S. Inddigo, "ÉTAT DE L'ART DE LA PRODUCTION ET DE L'UTILISATION DE COM BUSTIBLES SOLIDES DE RECUPERATION - Rapport ADEME," Angers, 2012.

- [40] Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire (France), "L'épandage des boues de stations d'épuration urbaines et industrielles sur les sols agricoles." [Online]. Available: <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/272/1122/lepandage-boues-stations-depuration-urbaines-industrielles.html>. [Accessed: 18-Jul-2018].
- [41] Journal Officiel de la République Française - JORF, "Arrêté du 8 janvier 1998 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles pris en application du décret n ° 97-1133 du 8 décembre 1997 relatif à l' épandage des boues issues du traitement des eaux usées," *J. Off. la République Française*, p. 16, 1998.
- [42] FEDEREC and Compte R, "Combustibles solides de récupération (CSR) - Caractérisation et évaluation de leurs performances en combustion," 2015.
- [43] W. Killmann and D. Fink, "Coconut palm stem processing: technical handbook," Eschborn, 1996.
- [44] AFNOR, *NF EN 15414-3 - Combustibles Solides de Récupération - Détermination de l'humidité par la méthode de séchage à l'étuve - Partie 3*. France, 2011.
- [45] AFNOR, *NF EN 15402 - Combustibles Solides de Récupération - Détermination de la teneur en composés volatils*. France, 2011.
- [46] AFNOR, *NF EN 15403 - Combustibles Solides de Récupération - Détermination de la teneur en cendres*. France, 2011.
- [47] AFNOR, *NF EN 15400 - Combustibles Solides de Récupération - Méthodes de détermination du pouvoir calorifique*. France, 2011.
- [48] AFNOR, *NF EN 15407 - Combustibles Solides de Récupération - Méthodes pour la détermination de la teneur en carbone (C), en hydrogène (H) et en azote (N)*. France, 2011.
- [49] S. A. Channiwala and P. P. Parikh, "A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels," *Fuel*, vol. 81, no. 8, pp. 1051–1063, 2002.
- [50] AFNOR, *NF EN 15408 - Combustibles Solides de Récupération - Méthodes pour la détermination de la teneur en soufre (S), chlore (Cl), en fluor (F) et en Brome (Br)*. France, 2011.
- [51] AFNOR, *NF EN 15411 - Combustibles Solides de Récupération - méthodes de détermination de la teneur en éléments à l'état de traces (As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, V et Zn)*. France, 2011.
- [52] British Geological Survey, "Commodity profile - Zinc," *Br. Geol. Surv.*, pp. 1–4.
- [53] J. Astier, "Minerais de fer Aspects géographiques et économiques - M7041," *Tech. l'ingénieur Sidérurgie des métaux Ferr.*, no. m7041, 2011.
- [54] T. A. Milne, N. Abatzoglou, and R. J. Evans, "Biomass gasifier - Tars - Their nature, formation and conversion," 1998.
- [55] Österreichisches Kuratorium für Wirtschaftlichkeit, *Holzgasgeneratoren: gesamtbericht des Ausschusses "Holz als Treibstoff" über die I. Vergleichsprüfung für ortsfeste Holzgasgeneratoren*. 1937.
- [56] Food and Agriculture Organization - FAO, *Wood Gas as Engine Fuel*. 1986.

- [57] A. Kaupp and J. R. Goss, "State of the art report for small scale (to 50 kW) gas producer - engine systems," Davis, CA 95616, 1981.
- [58] M. Gyrard, *Les Gazogènes*, 20th ed. 1941.
- [59] X. Deglise and A. Donnot, "Bois Energie," *Tech. l'ingénieur*, no. BE8535.
- [60] J. Venselaar, "Design Rules for Down Draft Wood Gasifiers: a Short Review," 1982.
- [61] P. García-Bacaicoa, J. F. Mastral, J. Ceamanos, C. Berrueco, and S. Serrano, "Gasification of biomass/high density polyethylene mixtures in a downdraft gasifier," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 13, pp. 5485–5491, 2008.
- [62] M. Ouadi, J. G. Brammer, M. Kay, and A. Hornung, "Fixed bed downdraft gasification of paper industry wastes," *Appl. Energy*, vol. 103, pp. 692–699, 2013.
- [63] C. D. Le, S. T. Kolaczowski, and D. W. J. McClymont, "Using quadrupole mass spectrometry for on-line gas analysis – Gasification of biomass and refuse derived fuel," *Fuel*, vol. 139, pp. 337–345, 2015.
- [64] Z. Ong, Y. Cheng, T. Maneerung, Z. Yao, Y. W. Tong, C.-H. Wang, and Y. Dai, "Co-gasification of woody biomass and sewage sludge in a fixed-bed downdraft gasifier," *AIChE J.*, vol. 61, no. 8, pp. 2508–2521, Aug. 2015.
- [65] L. Van De Steene, J. P. Tagutchou, F. Mermoud, E. Martin, and S. Salvador, "A new experimental Continuous Fixed Bed Reactor to characterise wood char gasification," *Fuel*, vol. 89, no. 11, pp. 3320–3329, 2010.
- [66] J. P. A. Neeft, "Rationale for setup of impinger train," 2005.
- [67] AFNOR, *NF EN ISO 17827-2 : Biocombustibles solides - distribution granulométrique inférieur ou égale 3,15mm*. France, 2010.
- [68] A. Bhavanam and R. C. Sastry, "Biomass Gasification Processes in Downdraft Fixed Bed Reactors : A Review," *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, vol. 2, no. 6, pp. 425–433, 2012.
- [69] I. H. Hwang, J. Kobayashi, and K. Kawamoto, "Characterization of products obtained from pyrolysis and steam gasification of wood waste, RDF, and RPF," *Waste Manag.*, vol. 34, no. 2, pp. 402–410, 2014.
- [70] J. R. Kastner, S. Mani, and A. Juneja, "Catalytic decomposition of tar using iron supported biochar," *Fuel Process. Technol.*, vol. 130, no. C, pp. 31–37, 2015.
- [71] T. Nordgreen, V. Nemanova, K. Engvall, and K. Sjöström, "Iron-based materials as tar depletion catalysts in biomass gasification: Dependency on oxygen potential," *Fuel*, vol. 95, pp. 71–78, 2012.
- [72] P. Perrot, "Propriétés thermodynamiques de l'eau," *Tech. l'ingénieur*, no. K585, 2006.
- [73] J. Good, L. Ventress, H. Knoef, U. Zielke, P. Lyck Hansen, W. van de Kamp, P. de Wild, B. Coda, S. van Paasen, J. Kiel, K. Sjöström, T. Liliedahl, C. Unger, J. Neeft, M. Suomalainen, and P. Simell, "Sampling and analysis of tar and particles in biomass producer gases," vol. 20002, pp. 1–44, 2005.
- [74] CRC Press, *Handbook of Chemistry and Physics 84th edition*. .
- [75] J. Vanderschuren and D. Thomas, "SO₂ (oxydes de soufre)," *Tech. l'ingénieur*, no. G1800, 2010.

- [76] D. Thomas, "NO (oxydes d'azote)," *Tech. l'ingénieur*, no. G1805, 2009.
- [77] H. Hiblot, "Etude cinétique du reformage thermique des produits issus de la gazéification de la biomasse," Nancy Université, 2010.
- [78] S. H. Aljbour and K. Kawamoto, "Bench-scale gasification of cedar wood - Part II: Effect of Operational conditions on contaminant release," *Chemosphere*, vol. 90, no. 4, pp. 1501–1507, 2013.
- [79] C. Gai, Y. Dong, and T. Zhang, "Distribution of sulfur species in gaseous and condensed phase during downdraft gasification of corn straw," *Energy*, vol. 64, pp. 248–258, 2014.
- [80] M. D. Kaufman Rechulski, T. J. Schildhauer, S. M. A. Biollaz, and C. Ludwig, "Sulfur containing organic compounds in the raw producer gas of wood and grass gasification," *Fuel*, vol. 128, pp. 330–339, 2014.
- [81] J. Leppälahti, E. Kurkela, P. Simell, and P. Stahlberg, "Formation of Nitrogen Comounds in Gasification," in *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, 1993, pp. 160–174.
- [82] J. Leppälahti and T. Koljonen, "Nitrogen evolution from coal, peat and wood during gasification: Literature review," *Fuel Process. Technol.*, vol. 43, no. 1, pp. 1–45, 1995.
- [83] Q. Z. Yu, C. Brage, G. X. Chen, and K. Sjöström, "The fate of fuel-nitrogen during gasification of biomass in a pressurised fluidised bed gasifier," *Fuel*, vol. 86, no. 4, pp. 611–618, 2007.
- [84] K. M. Broer and R. C. Brown, "Effect of Equivalence Ratio on Partitioning of Nitrogen during Biomass Gasification," *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 1, pp. 407–413, 2016.
- [85] J. a. Tafur-Marinos, M. Ginepro, L. Pastero, A. Torazzo, E. Paschetta, D. Fabbri, and V. Zelano, "Comparison of inorganic constituents in bottom and fly residues from pelletised wood pyro-gasification," *Fuel*, vol. 119, pp. 157–162, 2014.
- [86] I. Perry and H. Robert, *Perry's chemical engineers' handbook - 7th Edition*. 1997.
- [87] U. Arena and F. Di Gregorio, "Fluidized bed gasification of industrial solid recovered fuels," *Waste Manag.*, vol. 50, pp. 86–92, 2016.
- [88] U. Arena and F. Di Gregorio, "Gasification of a solid recovered fuel in a pilot scale fluidized bed reactor," *Fuel*, vol. 117, no. PART A, pp. 528–536, 2014.
- [89] C. Berruenco, J. Recari, S. Abelló, X. Farriol, and D. Montané, "Experimental Investigation of Solid Recovered Fuel (SRF) Gasification: Effect of Temperature and Equivalence Ratio on Process Performance and Release of Minor Contaminants," *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 11, pp. 7419–7427, 2015.
- [90] F. Pinto, R. N. André, C. Carolino, M. Miranda, P. Abelha, D. Direito, N. Perdikaris, and I. Boukis, "Gasification improvement of a poor quality solid recovered fuel (SRF). Effect of using natural minerals and biomass wastes blends," *Fuel*, vol. 117, no. PARTB, pp. 1034–1044, 2014.
- [91] K. M. Broer, P. A. Johnston, A. Haag, and R. C. Brown, "Resolving inconsistencies in measurements of hydrogen cyanide in syngas," *Fuel*, vol. 140, pp. 97–101, 2015.
- [92] L. Rong, T. Maneerung, J. Charmaine, K. Gee, B. Huat, Y. Wah, Y. Dai, and C. Wang, "Co-gasification of sewage sludge and woody biomass in a fixed-bed downdraft gasifier :

- Toxicity assessment of solid residues," *Waste Manag.*, vol. 36, pp. 241–255, 2015.
- [93] C. H. Burnett, D. F. Adams, S. O. Farwell, and C. E. Depart-, "Relative FPD Responses for a Systematic Group of Sulfur-Containing Compounds," *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 16, no. February, 1978.
- [94] K. K. Gaines, W. H. Chatham, and S. O. Farwell, "Comparison of the SDC and FPD for HRGC Determination of Atmospheric Sulfur Gases," *J. High Resolut. Chromatogr.*, vol. 13, p. 4896493, 1990.
- [95] A. Quek and R. Balasubramanian, "Mathematical modeling of rubber tire pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 95, pp. 1–13, 2012.
- [96] I. C. T. Nisbet and P. K. LaGoy, "Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)," *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 16, no. 3, pp. 290–300, 1992.
- [97] M. Azhar Uddin, H. Tsuda, S. Wu, and E. Sasaoka, "Catalytic decomposition of biomass tars with iron oxide catalysts," *Fuel*, vol. 87, no. 4–5, pp. 451–459, 2008.
- [98] G. Duman, T. Watanabe, M. A. Uddin, and J. Yanik, "Steam gasification of safflower seed cake and catalytic tar decomposition over ceria modified iron oxide catalysts," *Fuel Process. Technol.*, vol. 126, pp. 276–283, 2014.
- [99] European Commission, "86/278/EEC - Council Directive of 12 June 1986 on the protection of the Environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture," *Off. J. Eur. Communities*, vol. 4, no. 7, pp. 6–12, 1986.
- [100] M. Petit, "Etude du comportement des espèces inorganiques dans une installation e gazéification de la biomasse : condensation des aérosols et dépôts - Thèse," Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011.
- [101] P. Le Cloirec and A. Laplanche, "Réduction des dioxines, furannes et polychlorobiphényles," *Tech. l'ingénieur*, no. J3935, 2005.
- [102] F. R. Oliveira, A. K. Patel, D. P. Jaisi, S. Adhikari, H. Lu, and S. K. Khanal, "Environmental application of biochar: Current status and perspectives," *Bioresour. Technol.*, vol. 246, no. July, pp. 110–122, 2017.
- [103] K. Jindo, T. Sonoki, K. Matsumoto, L. Canellas, A. Roig, and M. A. Sanchez-Monedero, "Influence of biochar addition on the humic substances of composting manures," *Waste Manag.*, vol. 49, pp. 545–552, 2016.
- [104] P. Russo, "Recyclage des biens d'équipement contenant du fer - Aspects technologiques - M7060 V4," *Tech. l'ingénieur*, 2017.
- [105] H. Risnes, J. Fjellerup, U. Henriksen, A. Moilanen, P. Norby, K. Papadakis, D. Posselt, and L. H. Sørensen, "Calcium addition in straw gasification," *Fuel*, vol. 82, no. 6, pp. 641–651, 2003.
- [106] "American Mineralogist Crystal Structre Database." [Online]. Available: <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>. [Accessed: 13-Jun-2018].
- [107] J. Oh and D. Noh, "The reduction kinetics of hematite particles in H₂ and CO atmospheres," *Fuel*, vol. 196, pp. 144–153, 2017.
- [108] K. Raznjevic, *Handbook of Thermodynamic Tables and Charts*. Hemisphere Publishing Corporation, 1976.

- [109] A. Technologies, "26 - The Flame Photometric Detector," 2001.
- [110] S. O. Farwell and C. J. Barinaga, "Sulfur-selective detection with the fpd: Current enigmas, practical usage, and future directions," *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 24, no. 11, pp. 483–494, 1986.
- [111] P. J. Marriott and T. J. Cardwell, "Chromatographic parameters derived for the non-linear response of a flame photometric detector," *Chromatographia*, vol. 14, no. 5, pp. 279–284, 1981.
- [112] C. E. Quincoces and M. G. González, "Characterization of the flame photometric detector in the sulphur mode," *Chromatographia*, vol. 20, no. 6, pp. 371–375, 1985.
- [113] M. Milhé, "Pyrolyse de Plaquettes forestières en lit fixe continu - thèse," UNIVERSITE DE PERPIGNAN VIA DOMITIA, 2013.
- [114] P. Perrot, "Équilibres thermodynamiques en sidérurgie - Métal – non," *Tech. l'Ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2011.
- [115] R. Pipatti, C. Sharma, M. Yamada, J. W. Silva Alves, Q. Gao, G. H. S. Guendehou, M. Koch, C. L. Cabrera, K. Mareckova, H. Oonk, E. Scheehle, A. Smith, P. Svoldal, and S. M. Manso Vieira, "Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories - IPCC 2006 Volume 5 : Waste - Chapter 2 : Waste generation and composition," 2006.
- [116] J. Hoffman, R. Hodges, T. Donahue, and M. B. McElroy, "Composition of the Venus Lower Atmosphere From the Pioneer Venus Mass Spectrometer," *J. Geophys. Res.*, vol. 85, no. 80, pp. 7882–7890, 1980.
- [117] J. L. Eigenbrode, R. E. Summons, A. Steele, C. Freissinet, M. Millan, R. Navarro-gonzález, B. Sutter, A. C. Mcadam, P. G. Conrad, J. A. Hurowitz, J. P. Grotzinger, and S. Gupta, "Organic matter preserved in 3-billion-year-old mudstones at Gale crater, Mars," no. June, pp. 1–6, 2018.

ANNEXES

Annexes

Annexe A : Relation PIB – Consommation d'énergie

Une représentation du Produit Intérieur Brut en Parité de Pouvoir d'Achat (PIB, PPA) par rapport à la consommation énergétique par habitant de plusieurs pays montre clairement la dépendance entre consommation d'énergie et revenus économiques (en utilisant le PIB en Parité de Pouvoir d'Achat (PPA) afin de comparer aussi rigoureusement que possible les pays avec des devises différentes). Mis à part 4 pays dont la consommation d'énergie dépasse 10 000 kgep/hab (Qatar, Islande, Trinidad et Tobago, et Bahreïn), l'ensemble des pays et groupe de pays représentés sur la Figure 96 se répartit de façon homogène le long d'une droite de proportionnalité, montrant une dépendance linéaire entre consommation d'énergie et revenus économiques.

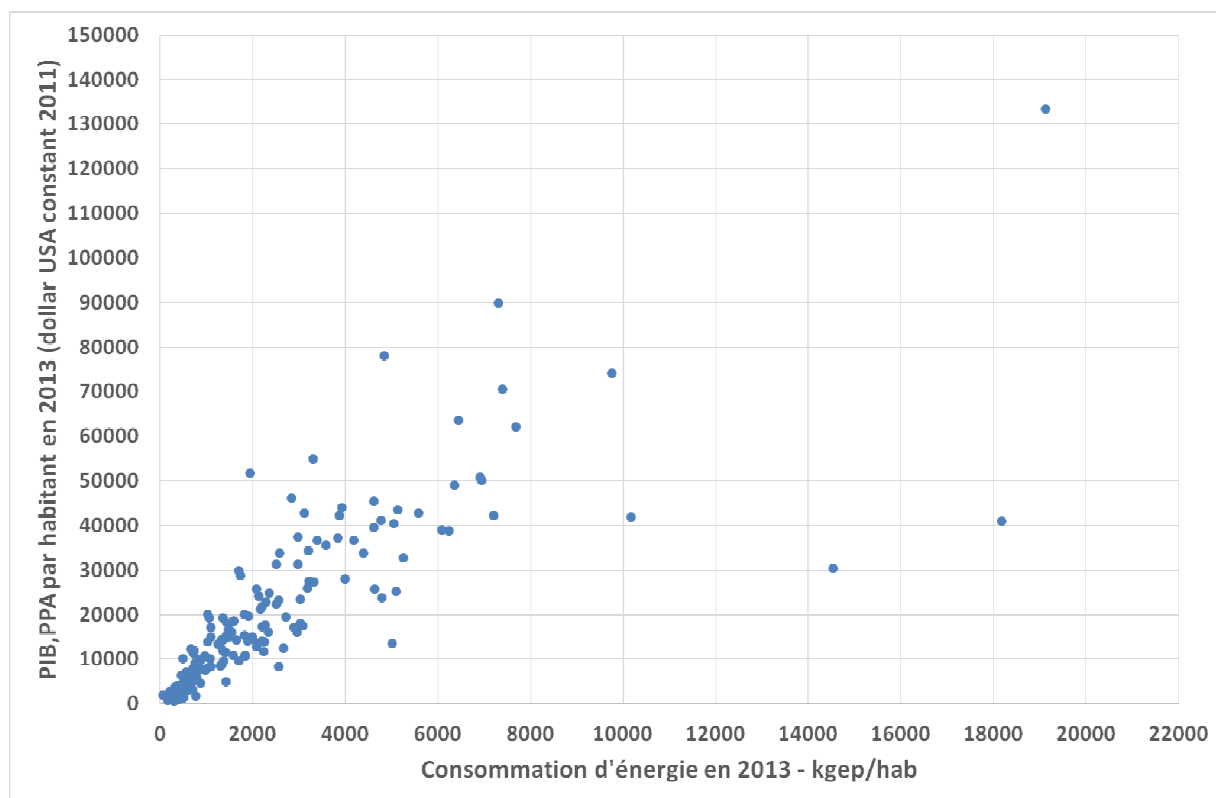


Figure 96: PIB, PPA par habitant en fonction de la consommation d'énergie par habitant pour plusieurs pays ou groupe de pays en 2013¹²

¹² * Consommation d'énergie en 2013 par habitant – source : IEA Statistics © OECD/IEA 2014

** PIB, PPA par habitant – source : Banque Mondiale (International Comparison Program database)

Annexe B : Comparaison RNB – PIB

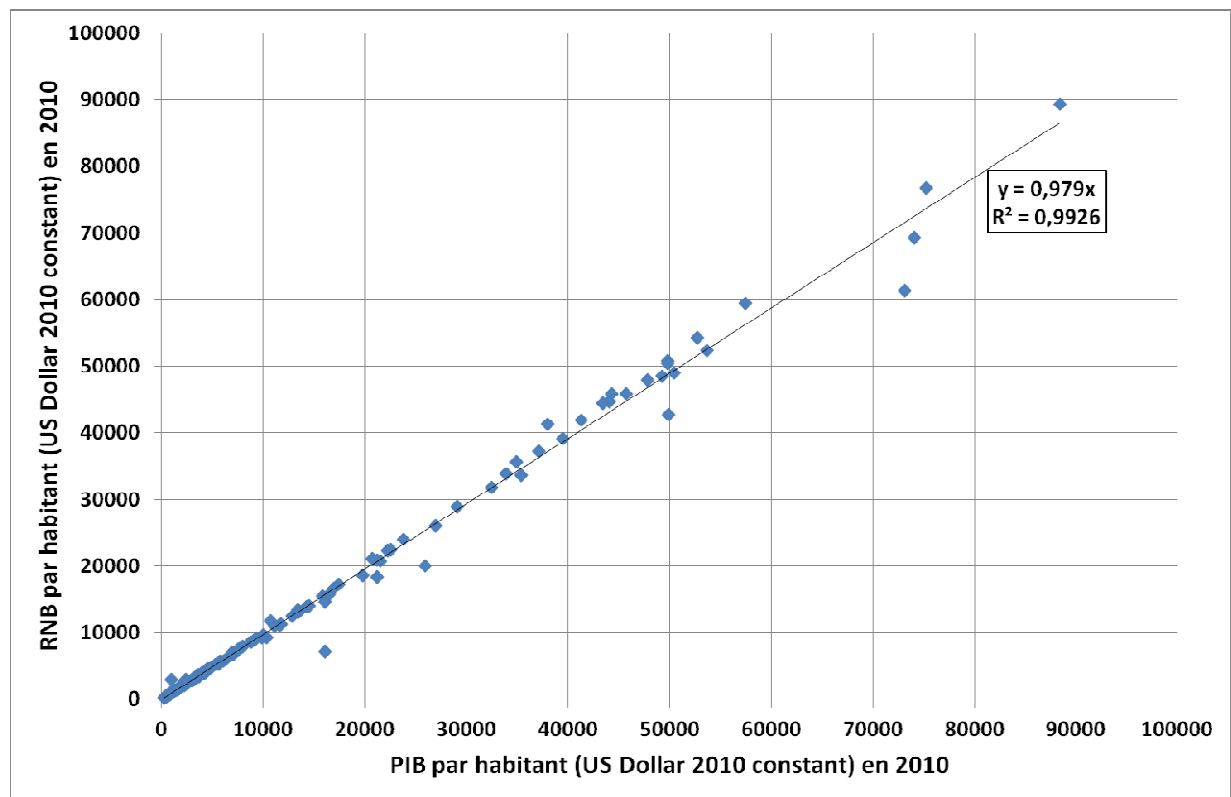


Figure 97: Comparaison RNB et PIB¹³

On notera le coefficient directeur légèrement inférieur à 1, signifiant un RND légèrement plus faible que le PIB, ceci étant dû au solde des flux de revenus primaires avec le reste du monde

¹³ RNB et PIB - source: World Bank national accounts data, and OECD National Accounts data files

Annexe C : Définition des types de déchets selon la Banque Mondiale^[13]

Table 47: Définitions des types de déchets selon la Banque Mondiale^[13]

Types	Sources
Biodégradable	Déchets alimentaires, déchets de jardin (feuilles, herbe, broussailles), bois, résidus de traitement
Papier	Déchets de papier, carton, journaux, magazines, sacs, boîtes, papier d'emballage, annuaires téléphoniques, papier déchiqueté, gobelets à boissons en papier. Strictement parlant, le papier est organique, mais à moins qu'il ne soit contaminé par des résidus alimentaires, le papier n'est pas classé comme biologique.
Plastique	Bouteilles, emballages, contenants, sacs, couvercles, tasses
Verre	Bouteilles, verrerie cassée, ampoules, verre coloré
Métaux	Boîtes métalliques, boîtes, boîtes, aérosols non dangereux, électroménagers (produits blancs), garde-corps, bicyclettes
Autres	Textiles, cuir, caoutchouc, stratifiés multiples, déchets électroniques, appareils électroménagers, cendres, autres matériaux inertes

Annexe D : Analyses complémentaires pour les 5 combustibles étudiés

Table 48: Analyses complémentaires pour le Peuplier, le CSR Bois et le CSR Plastiques - Données Aliapur pour le CSR Pneu

	Peuplier	CSR Bois	CSR Pneus	CSR Plastiques
Source analyse	SOCOR	SOCOR	Données Aliapur	SOCOR
F - mg/kg-sec	< 20	< 20	< 20	< 18
Br - mg/kg-sec	< 20	< 20	250	< 20
I - mg/kg-sec	< 20	< 20	n.d.	< 20
As - mg/kg-sec	< 0,1	< 2	1 - 7	5
Sb - mg/kg-sec	< 0,1	< 2	< 7	27
Mn - mg/kg-sec	16	91	650	195
V - mg/kg-sec	< 0,8	4	< 7	15
Co - mg/kg-sec	< 0,8	5	100	37
P - mg/kg-sec	94.48	200	100	139
Tl - mg/kg-sec	< 10	< 2	< 5	<2

Table 49 : Analyses des Boues de STEP - Fournies par LTC, analyses faites par LABOCEA

Boues de STEP	
Elément	Données LTC - Fév 2017 - LABOCEA
P - g/kg-sec	31,9
Ca - g/kg-sec	17,2
Mg - g/kg-sec	3,18
K - g/kg-sec	4,08
Cd - mg/kg-sec	1,41
Cr - mg/kg-sec	26,8
Cu - mg/kg-sec	233
Hg - mg/kg-sec	1,11
Ni - mg/kg-sec	31,6
Pb - mg/kg-sec	10,1
Se - mg/kg-sec	< 1
Zn - mg/kg-sec	538

Annexe E : Tests des protocoles de l'US 49 – Analyse de bois et LDPE certifiés

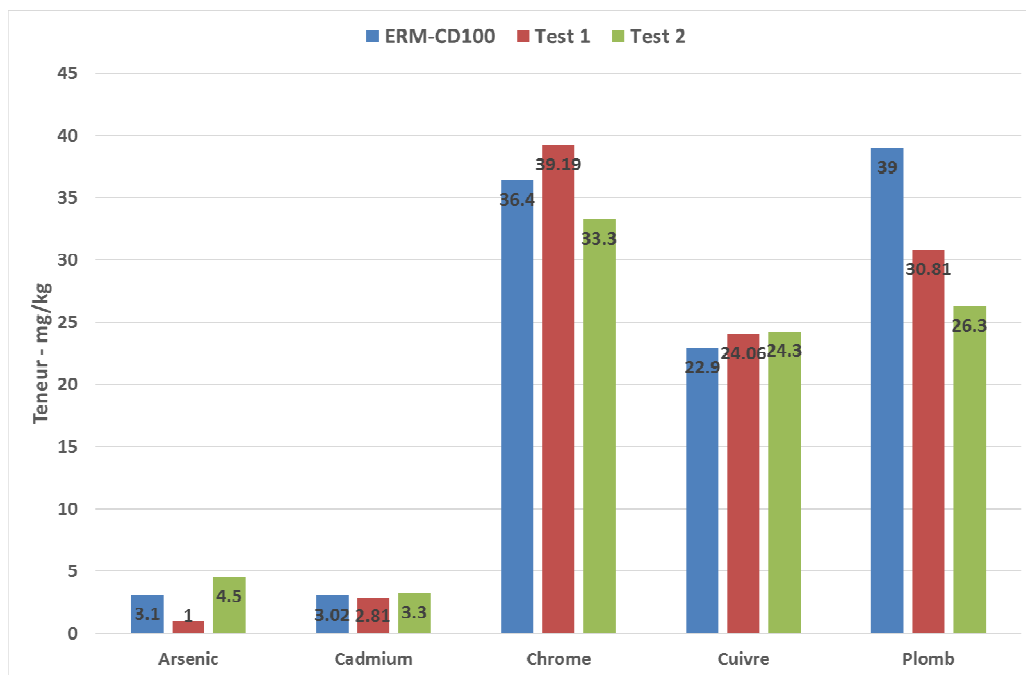


Figure 98 : Comparaison teneurs certifiées et mesurées par l'US 49 pour le bois ERM-CD100 selon la norme EN 15411

Les teneurs mesurées par l'US 49 sont proches des teneurs certifiées pour le bois ERM-CD100 en ce qui concerne les métaux As, Cd, Cr, Cu et Pb. On notera une légère sous-estimation pour le plomb.

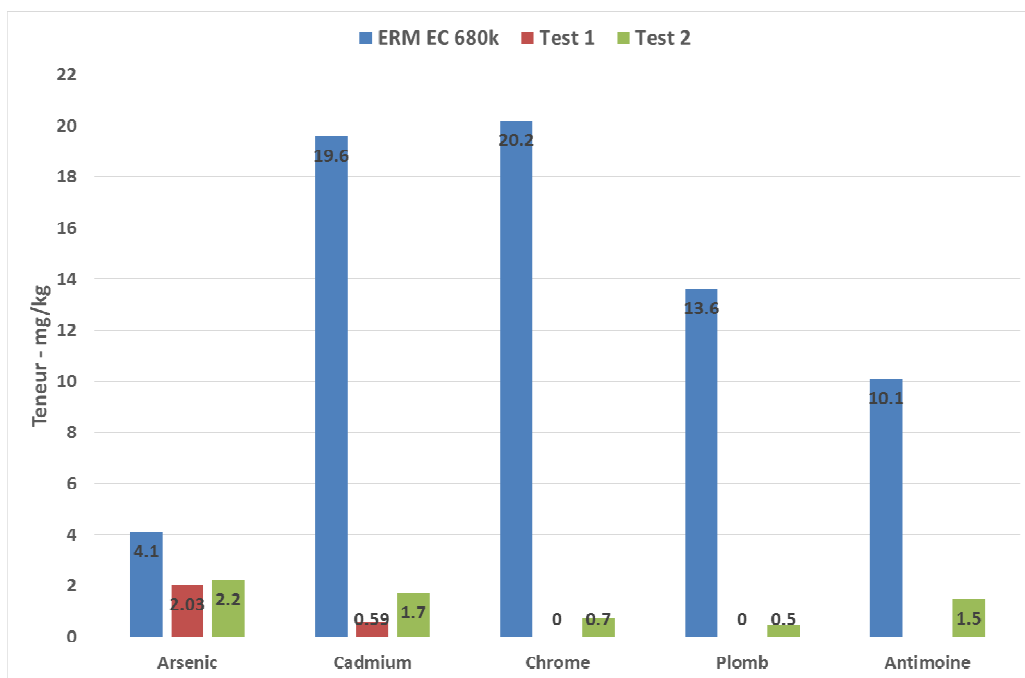


Figure 99 : Comparaison teneurs en métaux certifiées et mesurées par l'US 49 pour le LDPE certifié ERM-EC680k selon norme EN 15411

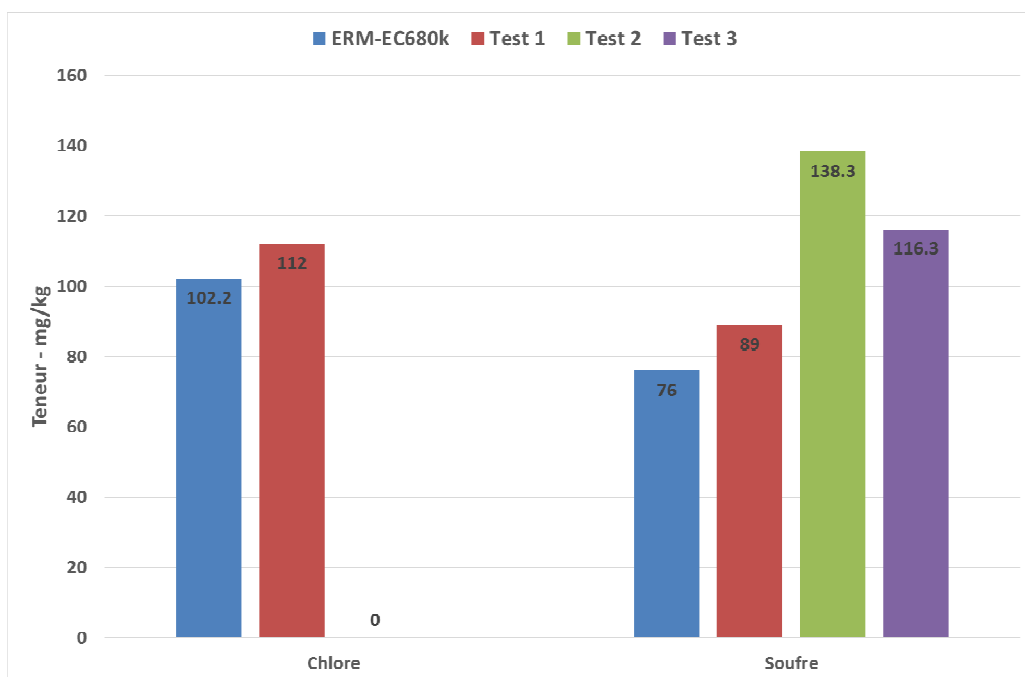


Figure 100 : Comparaison teneurs en chlore et soufre certifiées et mesurées par l'US 49 pour le LDPE certifié ERM-EC680k selon norme 15408

Les teneurs mesurées par l'US 49 pour le LDPE certifié ERM-EC680k sont globalement trop éloignées des teneurs certifiées, à l'exception de la teneur en As selon la norme EN 15411.

Pour les teneurs en chlore et soufre d'après la norme EN 15408, les résultats fournis par le laboratoire US49 sont plus proches des valeurs de références que dans le cas des métaux, mais sont en dehors des écarts acceptés pour ces matériaux.

Annexe F : Position des thermocouples sur le réacteur

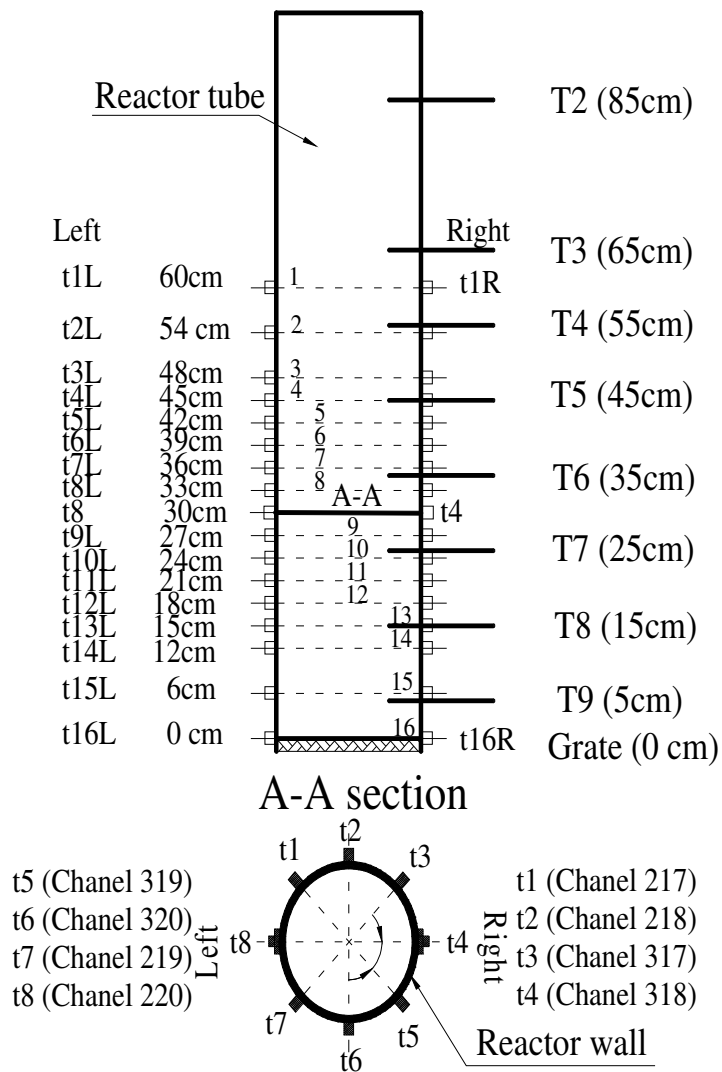


Figure 101 : Schéma en coupe du réacteur - Position des thermocouples

Annexe G : Dimensionnement du tube d'arrivée d'air pour la modification du réacteur pilote

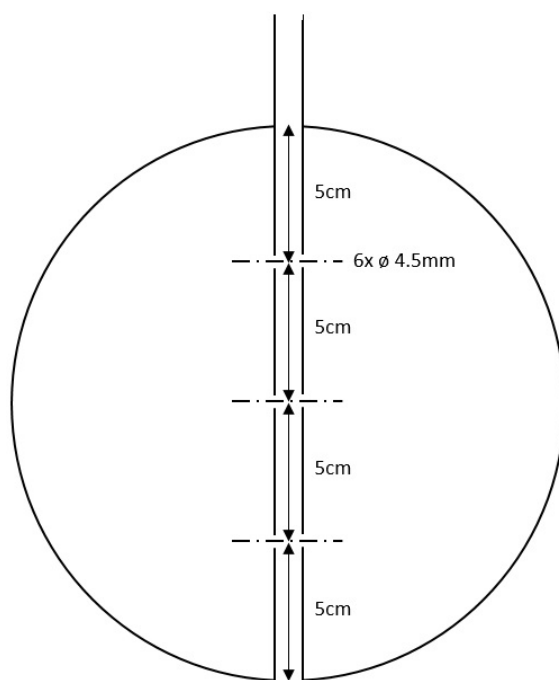


Figure 102 : Schéma du tube d'arrivée d'air - Positions et diamètres des trous – coupe du réacteur à 30cm au-dessus de la grille

Annexe H : Estimation de la chaleur du syngaz

Le calcul de la chaleur contenue dans le syngaz et potentiellement récupérable est fait en utilisant l'équation :

$$Q_{syngaz} = \int_{T_{syngaz}}^{T_{amb}} n_{tot-syngaz} * Cp - mol_{syngaz}(T) * dT \text{ Eq. Annexe H-1}$$

$$Q_{syngaz} = \int_{T_{syngaz}}^{T_{amb}} \frac{P_{ref} V}{RT_{ref}} * Cp - mol_{syngaz}(T) * dT \text{ Eq. Annexe H-2}$$

Avec $P_{ref} = 101325$ Pa et $T_{ref} = 273,15$ et V_{ref} le volume total de syngaz produit, estimé en multipliant le débit de syngaz par le temps de test.

Or la capacité calorifique du syngaz dépend de la température mais aussi de la concentration en syngaz.

On peut calculer la capacité calorifique de chaque gaz pur (i) contenu dans le syngaz par l'équation suivante [86] :

$$Cp_i(T) = c_{1i} + c_{2i} * \left(\frac{c_{3i} * T}{\sinh(c_{3i} * T)} \right)^2 + c_{4i} * \left(\frac{c_{5i} * T}{\cosh(c_{5i} * T)} \right)^2 \text{ Eq. Annexe H-3}$$

Avec les pour chaque gaz pur, la liste des coefficients c_1 à c_5 reportée dans la Table 50:

Table 50 : Coefficients pour le calcul de la capacité calorifique d'un gaz pur [86]

Gaz	i	$c_1 \times 10^{-5}$	$c_2 \times 10^{-5}$	$c_3 \times 10^{-3}$	$c_4 \times 10^{-5}$	c_5
H ₂	1	0,2762	0,0956	2,4660	0,0376	567,6
O ₂	2	0,2910	0,1004	2,5265	0,0936	1153,8
N ₂	3	0,2911	0,0861	1,7016	0,0010	909,79
CH ₄	4	0,3330	0,7993	2,0869	0,4160	991,96
CO	5	0,2911	0,0877	3,0851	0,0846	1538,2
CO ₂	6	0,2937	0,3454	1,4280	0,2640	588,0
C ₂ H ₄	7	0,3338	0,9479	1,5960	0,5510	740,8
C ₂ H ₆	8	0,4033	1,3422	1,6555	0,7322	752,87

Le calcul du Cp du mélange que représente le syngaz à une température donnée se fait en pondérant chaque Cp de gaz pur par la concentration de ce gaz dans le mélange.

$$Cp_{syngaz}(T) = \sum_{i=1}^8 Cp_i(T) * \frac{C_i}{100} \text{ Eq. Annexe H-4}$$

Avec C_i les concentrations (en %v) de chaque gaz pur dans le syngaz.

Calcul de la chaleur contenue dans le syngaz :

La température du syngaz en sortie de réacteur a été fixée à 700°C, basée sur les relevés de température de T9 dans le réacteur. La température de l'air est fixée à 25°C

Nous avons estimée la capacité calorifique du syngaz :

- En procédant à un calcul discret du produit $\frac{P_{ref}V_{ref}}{RT_{ref}} * Cp - mol_{syngaz}(T)$ avec la température allant de 25 à 700°C avec un pas de 25°C
- Cela permet de créer une série de points du produit $\frac{P_{ref}V_{ref}}{RT_{ref}} * Cp - mol_{syngaz}(T)$ pour différentes températures
- On intègre alors avec la fonction « intsplin » de Scilab la série de point selon la température, ce qui permet d'obtenir directement Qsyngaz.

Annexe I : Estimation de la chaleur du charbon

Pour la chaleur contenue dans le charbon, nous avons utilisé les données suivantes :

Table 51 : Capacité calorifique de charbon en fonction de la température [108]

T - K	Cp-char - kJ/kg/K
273	1,005
373	1,005
673	1,549
1273	2,01

Il est reporté dans le handbook que la capacité calorifique peut être modélisée par un polynôme d'ordre 2 :

$$Cp_{char} = a + b * T + c * T^2 \quad \text{Eq. Annexe I-1}$$

Les coefficients a, b et c sont reportés dans la littérature [108], mais nous avons aussi procédé à une régression en utilisant Excel pour obtenir ces coefficients. Les 2 séries de coefficients sont reportées dans la Table 52:

Table 52 : Coefficients pour le calcul de la capacité calorifique de charbon

Source	a	b	c
[108]	0,42	0,00209	-6,85E-07
Régression Excel	0,4397	0,0019961	-5,957E-07

Nous avons utilisé pour les calculs les coefficients de la littérature.

La chaleur du charbon est obtenue par :

$$Q_{char} = \int_{T_{amb}}^{T_{char}} m_{char} * Cp_{char}(T) * dT = m_{char} * \int_{T_{amb}}^{T_{char}} Cp_{char}(T) * dT$$

$$\text{Eq. Annexe I-2}$$

En se basant sur les relevés de température durant les tests, nous avons fixé T_{char} à 700°C et T_{amb} à 25°C.

Donc on a :

$$Q_{char} = m_{char} * [a * T]_{25}^{700} + \frac{1}{2} * [a * T^2]_{25}^{700} + \frac{1}{3} * [a * T^3]_{25}^{700} \quad \text{Eq. Annexe I-3}$$

Annexe J : Estimation de la chaleur accumulée par le réacteur

Pour calculer la chaleur accumulée par le réacteur, nous nous sommes basés sur les mesures de températures de l'extérieur de la paroi interne du réacteur. Ces mesures sont celles obtenues par les 32 thermocouples type K répartis de chaque côté du réacteur en 2 séries de 16 allant de 0 cm par rapport à la grille jusqu'à 60cm de hauteur par rapport à la grille. Les séries de thermocouple étant diamétralement opposées, nous appelons une série la série « gauche » et l'autre la série « droite ».

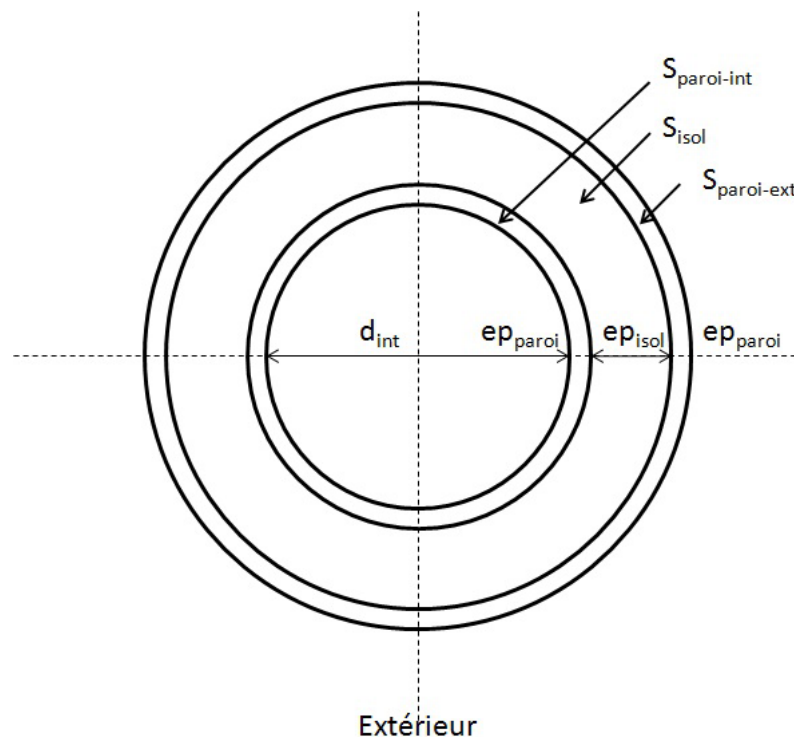


Figure 103 : Schéma en coupe horizontale du réacteur (pas à l'échelle)

Nous avons schématisé le réacteur (Figure 103) la comme suit :

- un cylindre d'inox 310 de diamètre interne 20 cm (d_{int}) et de 3 mm d'épaisseur (ep_{paroi}), la paroi interne du réacteur
- une couche de 20 cm d'isolant en fibre de verre (ep_{isol})
- un cylindre d'inox 310 de 3 mm d'épaisseur (ep_{paroi}), la paroi externe du réacteur

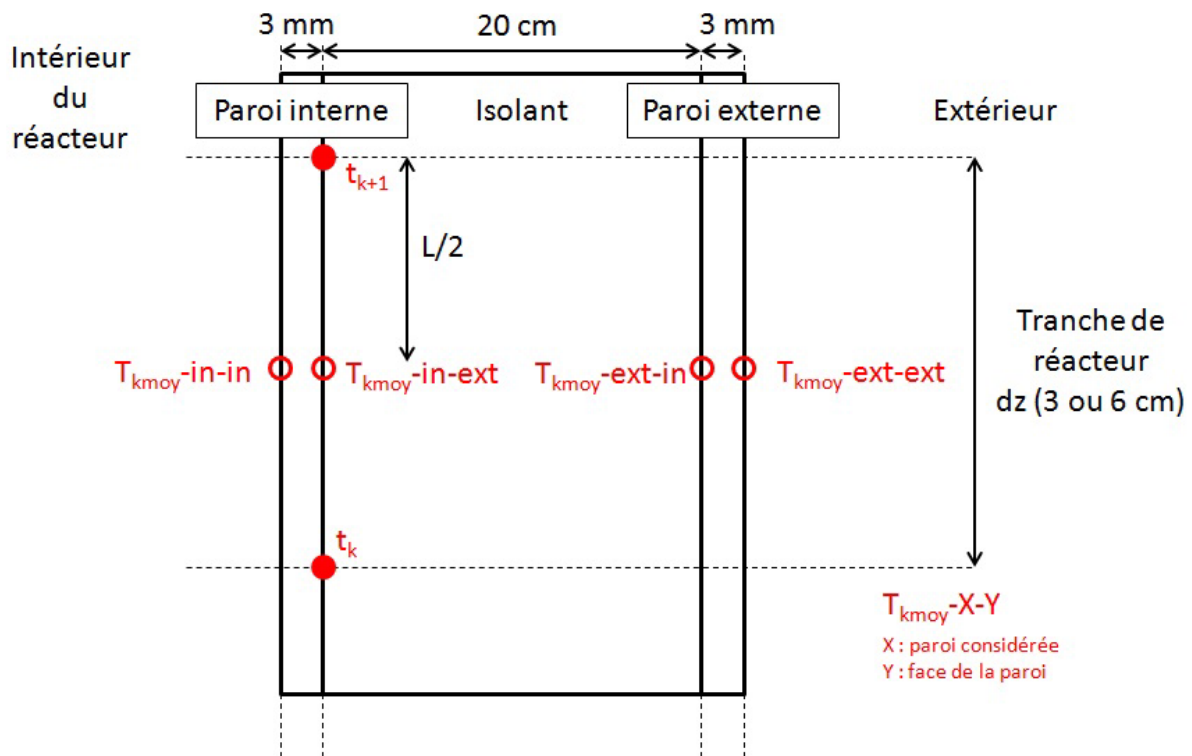


Figure 104 : Schéma en coupe verticale d'un côté du réacteur (pas à l'échelle)

Les mesures de températures se font sur la paroi interne du réacteur, sur la face extérieure. Pour le calcul de la chaleur accumulée par le réacteur, nous avons travaillé par tranche de réacteur, entre la mesure t_k et t_{k+1} (k allant de 0 à 16).

Nous avons fait les hypothèses suivantes :

- Nous avons considéré que sur la hauteur dz , la température moyenne de l'extérieur de la paroi interne du réacteur est égale à la température moyenne entre t_k et t_{k+1} . Cette température moyenne est appelée $T_{kmoy-in-ext}$.
- Nous avons considéré que la mesure de température faite en t_k par un thermocouple est homogène en effectuant une rotation autour du réacteur (cf plus bas prise en compte des deux séries de thermocouples).
- L'épaisseur des cylindres en inox étant faible (3mm) nous considérons qu'il n'y a pas de gradient de température dans la direction radiale des parois métalliques, autrement dit $T_{kmoy-in-in} = T_{kmoy-in-ext} = T_{kmoy}$ et $T_{kmoy-ext-in} = T_{kmoy-ext-ext}$
- Nous faisons l'hypothèse que la température de l'extérieur de la paroi externe est égale à la température ambiante, autrement dit $T_{kmoy-ext-ext} = T_{amb}$ et donc $T_{kmoy-ext-in} = T_{amb}$ (de ce fait nous n'avons pas estimé les pertes de chaleur par rayonnement)
- La température ambiante est à 25°C
- Nous avons considéré que la capacité calorifique ($C_{p_{isol}}$) de l'isolant en fibre de verre était de $1030 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et ne dépend pas de la température. Sa masse volumique (ρ_{isol}) est fixée à 35 kg.m^{-3} .

- Nous avons considéré que la masse volumique (ρ_{paroi}) de l'inox 310 était de 7750 kg.m^{-3} . Nous allons calculer sa capacité calorifique en fonction de la température.
- Nous faisons l'hypothèse que la température décroît linéairement avec la distance entre la paroi intérieure et la paroi extérieure (cf Figure 105).

Avec les hypothèses faites sur les températures, nous pouvons simplifier légèrement le schéma du réacteur, ce qui donne le schéma simplifié suivant :

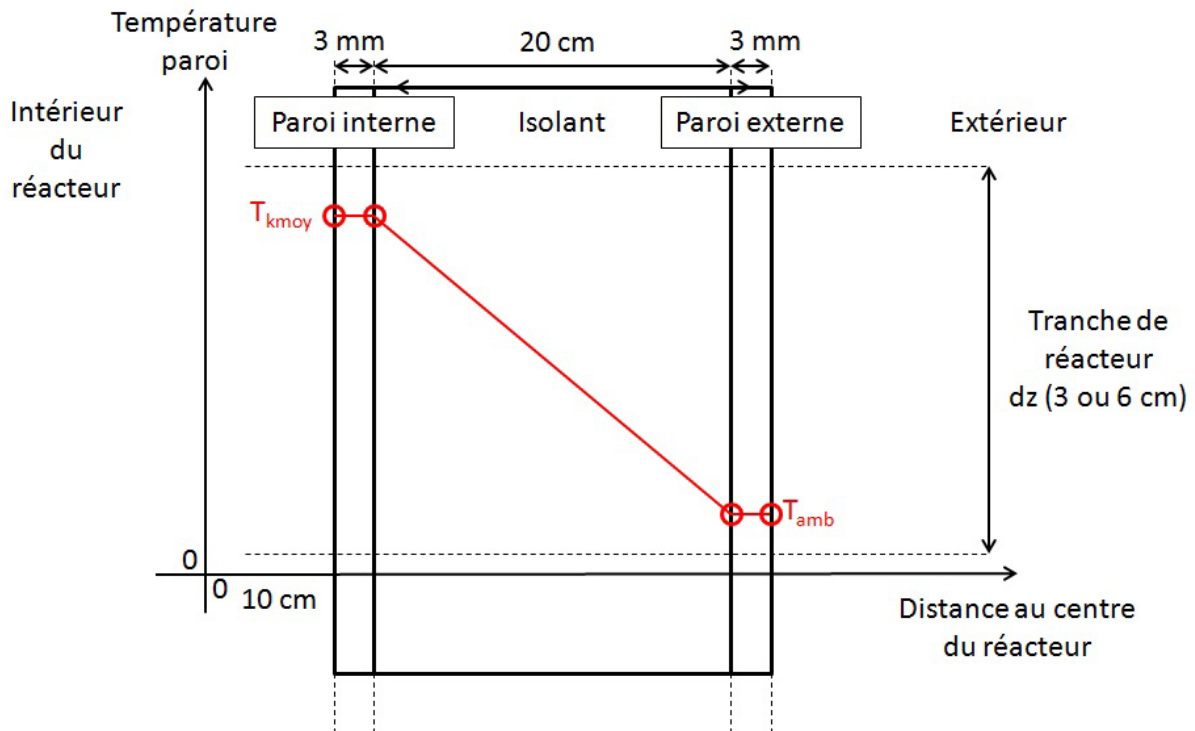


Figure 105 : Schéma simplifié en coupe verticale d'un côté du réacteur avec profil de température (pas à l'échelle)

Le calcul de chaleur peut alors se décomposer sur les 2 sections du réacteur :

- La paroi interne
- La section d'isolant

L'hypothèse que la température de la paroi externe vaut T_{amb} annule alors la prise en compte de cette section dans le calcul de la chaleur accumulée.

Nous avons utilisé le logiciel Scilab et pour programmer et calculer l'ensemble des opérations précisées plus bas.

1) Calcul de la chaleur accumulée par la paroi interne du réacteur

La chaleur accumulée se fait sur tout le volume de la paroi interne de la tranche de réacteur considérée, soit :

$$V_{tranche-int} = S_{paroi-int} * dz = \frac{\pi}{4} \left((d_{int} + 2 * ep_{paroi})^2 - (d_{int})^2 \right) * dz$$

Eq. Annexe J-1

Et soit une masse de tranche de réacteur de :

$$m_{tranche-int} = V_{tranche-int} * \rho_{paroi} \quad \text{Eq. Annexe J-2}$$

La chaleur accumulée ($\Delta Q_{tranche-int}$) par cette masse de tranche de paroi interne du réacteur s'obtient par :

$$\Delta Q_{tranche-int} = \int_{T_{amb}}^{T_{kmoy}} m_{tranche-int} * Cp_{m\acute{e}tal}(T) * dT = m_{tranche-int} \int_{T_{amb}}^{T_{kmoy}} Cp_{m\acute{e}tal}(T) * dT \quad \text{Eq. Annexe J-3}$$

La capacité calorifique du métal ($Cp_{m\acute{e}tal}$) dépend de la température et nous avons utilisé les données reportées dans la pour effectuer une interpolation avec un polynôme d'ordre 2 grâce à la fonction « polyfit » de Scilab afin de pouvoir obtenir les coefficients a_0 , a_1 et a_2 du polynôme.

Table 53: Capacité calorifique de l'inox à différentes température [86]

Température - °C	Capacité calorifique - kJ/(kg.K)
20	0,473
100	0,494
400	0,574
800	0,667
1200	0,691

Ces coefficients permettent alors de procéder au calcul de l'intégrale :

$$\int_{T_{amb}}^{T_{kmoy}} Cp_{m\acute{e}tal}(T) * dT = \int_{T_{amb}}^{T_{kmoy}} (a_0 + a_1 * T + a_2 * T^2) * dT \quad \text{Eq. Annexe J-4}$$

$$\int_{T_{amb}}^{T_{kmoy}} Cp_{m\acute{e}tal}(T) * dT = [a_0 * T]_{T_{amb}}^{T_{kmoy}} + \frac{1}{2} [a_1 * T^2]_{T_{amb}}^{T_{kmoy}} + \frac{1}{3} [a_2 * T^3]_{T_{amb}}^{T_{kmoy}}$$

Eq. Annexe J-5

La quantité totale de chaleur accumulée par la paroi interne de réacteur ($Q_{tot-int}$) s'obtient en sommant les chaleurs de chaque tranche de paroi interne.

2) Calcul de la chaleur accumulée par l'isolant

La chaleur accumulée se fait sur tout le volume de la tranche d'isolant considérée, soit :

$$V_{tranche-isol} = S_{paroi-isol} * dz = \frac{\pi}{4} \left((d_{int} + 2 * ep_{paroi} + 2 * ep_{isol})^2 - (d_{int} + 2 * ep_{paroi})^2 \right) * dz \quad \text{Eq. Annexe J-6}$$

Et soit une masse de tranche d'isolant de :

$$m_{tranche-isol} = V_{tranche-isol} * \rho_{isol} \quad \text{Eq. Annexe J-7}$$

En faisant l'hypothèse d'une décroissance linéaire de la température dans l'isolant en s'éloignant du centre du réacteur, cela revient à considérer que toute la température de la masse d'isolant est égale à la moyenne entre T_{kmoy} et T_{amb} . Ce qui nous donne la chaleur accumulée ($\Delta Q_{tranche-isol}$) par cette masse de tranche de paroi interne :

$$\Delta Q_{tranche-isol} = m_{tranche-int} * Cp_{isol} * \frac{(T_{kmoy} - T_{amb})}{2} \quad \text{Eq. Annexe J-8}$$

La quantité totale de chaleur accumulée par l'isolant ($Q_{tot-isol}$) s'obtient en sommant les chaleurs de chaque tranche d'isolant.

Enfin, la chaleur totale accumulée par le réacteur (Q_{tot}), s'obtient en sommant les chaleurs accumulées par la paroi interne ($Q_{tot-int}$) et par l'isolant ($Q_{tot-isol}$).

La mesure de température à la paroi se fait par 2 séries de 16 thermocouples. Nous avons effectué le calcul de la chaleur accumulée deux fois en utilisant soit une série de thermocouple, soit l'autre. Nous avons représenté sur la Figure 106 pour le cas du test CSR Bois 1 le profil de chaleur accumulée au cours du temps en prenant en compte la série gauche ou la série droite. Ce profil reprend la totalité du test, avec le démarrage (phase I), l'ajout de combustible frais (phase II), le test en lui-même (phase III), et l'arrêt du test (phase 4).

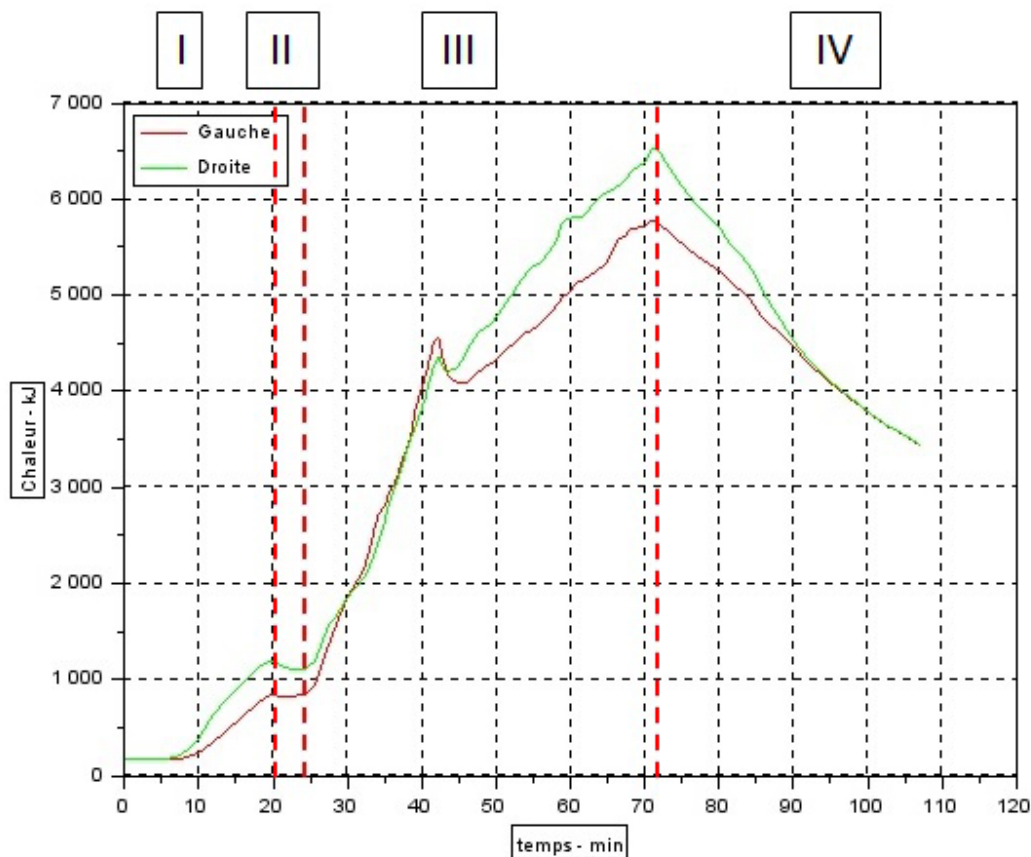


Figure 106 : Accumulation de chaleur dans le réacteur au cours du temps - Test CSR Bois 1

Nous pouvons constater une légère différence entre les deux côtés gauche et droite, en particulier après 40min de test sur le graphique, juste après la chute brutale des chaleurs accumulées. Cela correspond au moment où la flamme atteint l'arrivée d'air dans le réacteur (35cm de hauteur). On suppose que du combustible était resté bloqué sur le tuyau d'arrivée d'air créant alors une voûte. A l'arrivée de la flamme, le rayonnement thermique est directement sur le combustible frais, qui s'est alors dégradé et a chuté dans le réacteur. Les parois du réacteur à cet endroit étant chaude et sans combustible ont alors été en contact avec du combustible plus froid. La chaleur de la paroi a donc été transmise vers le combustible, réduisant donc la chaleur accumulée par le réacteur.

A la fin du test, l'accumulation de chaleur par le réacteur est estimée à 5 700 kJ avec le relevé des thermocouples de gauche, et 6 400 kJ avec le relevé des thermocouples de droite. Pour le test CSR Bois 1, on a introduit 8,05 kg de combustible avec un PCI de 18,9 MJ/kg, soit une énergie totale de 152,1 MJ. La chaleur accumulée par le réacteur représente donc entre 3,8 et 4,2% de l'énergie du combustible. Le réacteur a donc absorbé de l'ordre de 4% de l'énergie du combustible lors du test. Cette valeur est intéressante en batch, mais ne s'applique pas en continu régime continu, et il faudrait alors s'intéresser aux pertes par rayonnement à la paroi extérieure du réacteur dans ce cas.

De plus, le calcul de la chaleur permet d'estimer la puissance instantanée absorbée par le réacteur. De plus, le découpage en tranche du réacteur permet de discrétiser la chaleur et la

puissance absorbée en fonction de la hauteur du réacteur. Cette discrétisation montre qu'une fois la flamme stabilisée à 35cm de hauteur, la partie basse du réacteur n'échange presque plus de chaleur (puissance absorbée quasi nulle) et que seulement la partie haute du réacteur continue d'absorber de la chaleur. Cela confirme l'hypothèse que dans le charbon, le régime est relativement stable, ce qui correspond à un fonctionnement en régime stable. Cela se constate sur le suivi de l'absorption de chaleur sur la hauteur complète du réacteur avec une diminution de la pente des courbes entre le début du test (entre 25 et 40min) et une fois que la flamme est stabilisée (entre 45 et 70).

Annexe K : Principe de fonctionnement d'un FPD

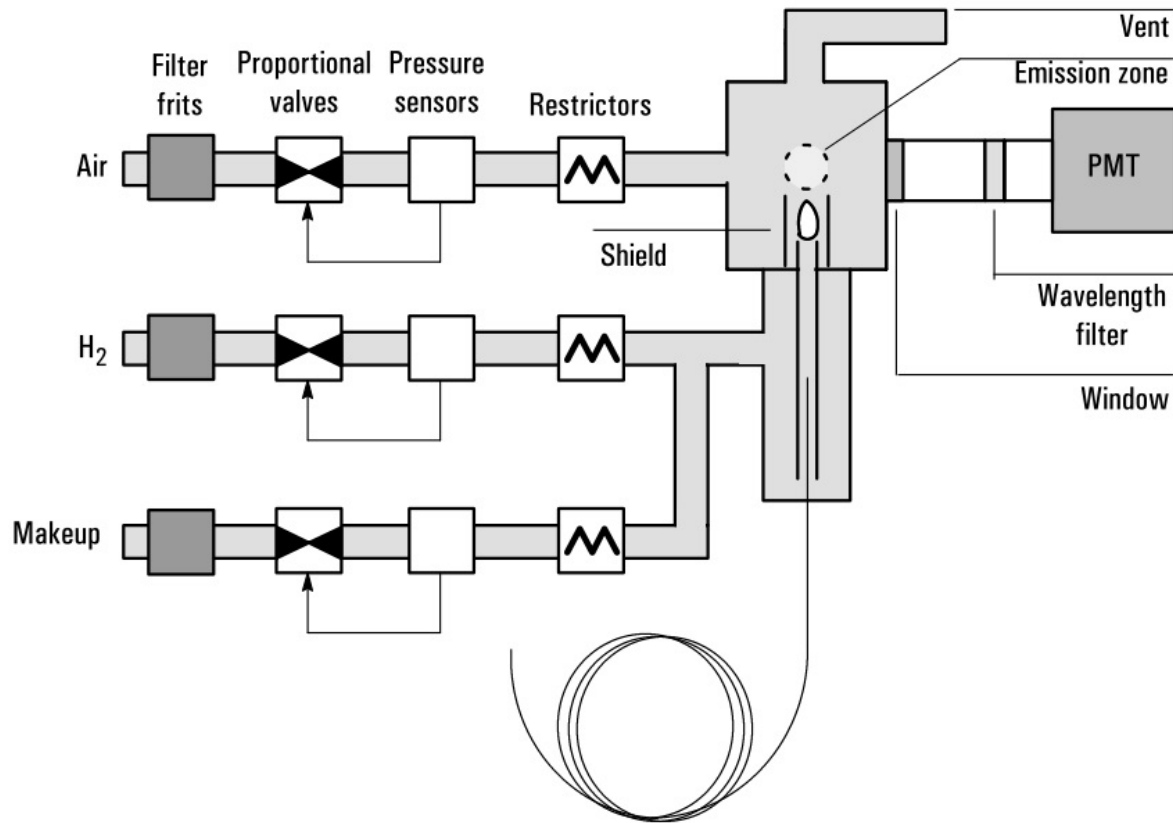
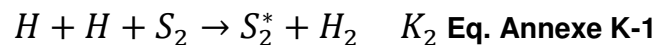


Figure 107: Schéma de principe d'un FPD [109]

L'explication du principe de fonctionnement d'un GC-FPD qui suit est tirée du travail de Farwell et Barinaga [110].

L'échantillon est injecté et est brûlé dans une flamme H_2/O_2 ou H_2/air à une température d'environ $250^\circ C$. Le signal détecté provient de la chimiluminescence dû à l'excitation des atomes de soufre. Le détecteur du FPD possède un filtre ne laissant passer que la longueur d'onde 393 nm, spécifique au composé S_2 .

Une des explications de la source de chimiluminescence est la recombinaison du dihydrogène (* pour état excité) :



Soit

$$S_2^* = K_1 * [S_2] * [H]^2 \text{ Eq. Annexe K-2}$$

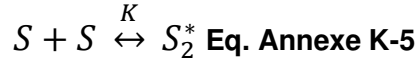
Puis :



Le plus simple des modèles de réponse du FPD est basé sur l'hypothèse que l'intensité du signal (I) provient de l'émission du S_2^* seul :

$$I = k [S_2^*] \text{ Eq. Annexe K-4}$$

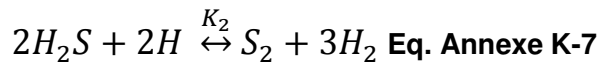
Si on fait l'hypothèse que S_2^* est formé par l'équilibre :



On peut alors montrer que :

$$I = K * k [S_2^*] \text{ Eq. Annexe K-6}$$

Une autre hypothèse est de considérer que peu importe le composé soufrés injecté, il mène à la formation de H_2S en tant que produit primaire de combustion, qui mène alors à l'équation suivante :



Qui permet d'exprimer la formation de S_2 ($H_2S \equiv S_0$) :

$$S_2 = \frac{K_2[S]_0^2[H]^2}{[H_2]^3} \text{ Eq. Annexe K-8}$$

En remplaçant S_2^* puis S_2 , on obtient pour I :

$$I = \frac{K_3[S]_0^2[H]^4}{[H_2]^3} = \frac{K_3[H]^4}{[H_2]^3} [S]_0^2 = K_4 * [S]_0^2 \text{ Eq. Annexe K-9}$$

Donc en théorie, le signal de réponse dépend de la concentration en soufre (S) à l'ordre 2 (pour des conditions opératoires fixées, notamment à débit de H_2 donné)[110].

En pratique, il est possible que la décomposition ne soit pas uniforme et dépende alors de la structure du composé soufré. De plus, des conditions de flamme non-optimisées, et autres effets perturbateurs peuvent expliquer un écart de l'ordre de la valeur 2.

Le signal de réponse du détecteur en fonction de la quantité de soluté entrant dans la colonne est alors représenté à l'aide d'une relation de puissance [111], [112] :

$$R_n = K[C(t)]^n \text{ Eq. Annexe K-10}$$

Avec

R_n : réponse du détecteur, Aire du pic dans notre cas (notée A)

K : constante dépendant des paramètres utilisés (température, débit utilisé, ratio H_2/O_2 pour la flamme)

n : ordre

C(t) concentration du soluté

Dans le cas où la réponse du détecteur est l'aire du pic :

$$A = K[C(t)]^n \text{ Eq. Annexe K-11}$$

Soit l'équation permettant de passer de l'aire à la concentration :

$$C(t) = \frac{1}{K^{\frac{1}{n}}} A^{\frac{1}{n}} \text{ Eq. Annexe K-12}$$

On peut alors linéariser la relation en appliquant le logarithme népérien, ce qui donne :

$$\ln(A) = \ln(K) + n \ln(C(t)) \text{ Eq. Annexe K-13}$$

On obtient donc une corrélation linéaire entre le logarithme népérien de l'aire et le logarithme népérien de la concentration.

Souvent en se basant sur la valeur théorique, l'approximation suivant est faite : $n=2$ et la linéarisation se fait par utilisation de la racine carrée [111], [112]. Mais l'ordre dépend du composé soufré qui est analysé [93], [94]. A noter que l'ordre dépend aussi des conditions opératoires comme des débits de H_2 et d' O_2 utilisés.

Annexe L : Composés quantifiés au laboratoire BioWooEB

Table 54 : Liste des composés quantifiés par le GC-MS du laboratoire BioWooEB

CAS	Nom	CAS	Nom
Alcools		Phenols	
67-56-1	Methanol	108-95-2	Phenol
107-21-1	Ethylene glycol	95-48-7	Phenol-2-methyl
Aldehydes et cétones		106-44-5	et Phenol-3-methyl+Phenol-4-methyl
50-00-0	Formaldehyde	108-39-4	
75-07-0	Acetaldehyde	95-65-8	3,4-dimethylphenol
23147-58-2	Glycolaldehyde	105-67-9	2,4-dimethylphenol
116-09-6	2-Propanone,1-hydroxy-	90-15-3	1-naphthalenol
930-30-3	2-cyclopenten-1-one	135-19-3	2-naphthalenol
2758-18-1	2-cyclopenten-1-one-3-methyl	123-31-9	Hydroquinone
5077-67-8	2-Butanone,1-hydroxy-	120-80-9	Catechol
		Guaiacols	
765-70-8	3-methyl-1,2-cyclopentanedione	90-05-1	Phenol-2-methoxy
10493-98-8	2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	93-51-6	Phenol-2-methoxy-4-methyl
592-20-1	1-acetyloxy-2-propanone	91-10-1	2,6-dimethoxyphenol
120-92-3	Cyclopentanone	2785-89-9	Phenol-4-ethyl-2-methoxy
Acides		97-53-0	Eugenol
64-18-6	Formic_acid	97-54-1	Isoeugenol
64-19-7	Acetic_acid	7786-61-0	2-methoxy-4-vinylphenol
79-09-4	Propionic_acid	4812-20-8	2-isopropoxyphenol
Furanes		121-33-5	Vanillin
98-01-1	Furfural	498-02-2	Apocynin
98-00-0	2-furanmethanol	2503-46-0	Guaiacylacetone
271-89-6	Benzofuran	134-96-3	Syringaldehyde
620-02-0	2-furancarboxaldehyde,5-methyl	2478-38-8	Acetosyringone
625-86-5	2,5-dimethylfuran	6627-88-9	4-Allyl-2,6-dimethoxyphenol
67-47-0	5-hydroxymethylfurfural	Anisoles	
497-23-4	2(5H)-Furanone	6443-69-2	1,2,3-trimethoxy-5-methylbenzene
Aromatiques azotés		135-77-3	1,2,4-trimethoxybenzene
110-86-1	Pyridine	39151-19-4	3,5-dimethoxy-acetophenone
109-06-8	Pyridine-2-methyl	HAPs	
91-22-5	Quinoline	91-20-3	Naphthalene
119-65-3	Isoquinoline	90-12-0	Naphthalene-1-methyl
Aromatiques		91-57-6	Naphthalene-2-methyl
71-43-2	Benzene	208-96-8	Acenaphthylene
108-88-3	Toluene	83-32-9	Acenaphthene

100-41-4		Ethylbenzene	86-73-7	Fluorene
108-38-3	et	(m+p)-xylene	85-01-8	Phenanthrene
106-42-3				
95-47-6		O-xylene	120-12-7	Anthracene
100-42-5		Styrene	206-44-0	Fluoranthene
95-13-6		Indene	129-00-0	Pyrene
2177-47-1		2-methylindene	56-55-3	Benzo(a)anthracene
536-74-3		Phenylethyne	218-01-9	Chrysene
Terpenes			205-99-2	Benzo(b)fluoranthene
7785-70-8		1-R-a-pinene	207-08-9	Benzo(k)fluoranthene
			50-32-8	Benzo(a)pyrene
			191-24-2	Benzo(ghi)perylene
			53-70-3	Dibenzo(ah)anthracene
			193-39-5	Indeno(123cd)pyrene

Annexe M : Spécification du GC-MS et protocoles d'injection des échantillons

Chromatographe en phase gazeuse	Agilent 6890
Colonne capillaire	Agilent DB1701, 60 m*0,25 mm*0,25 µm, 14 % cyanopropyl-phenyl 86 % PDMS
Détecteur Spectromètre de masse Agilent 5975	
Logiciel de contrôle	MSD Chemstation
Température d'injection	250 °C
Volume d'injection	1 µL
Split ratio de l'injecteur	1:10
Gaz vecteur	He, 1,9 mL.min ⁻¹
Température de la ligne de transfert	270 °C
Mode d'ionisation	Impact électronique
Énergie d'ionisation	70 eV
Température de la source d'ion	230 °C
Température du quadripôle	150 °C

Programme de température du mode d'injection "split"		
Température - °C	Durée - min	Taux de chauffe - °C/min
45	4	-
120	25	3
270	7,5	20

Programme de température du mode d'injection "splitless"		
Température - °C	Durée - min	Taux de chauffe - °C/min
45	4	-
250	68,3	3
270	1	20
270	60	-

Annexe N : Analyse en DRX pour la Boues de STEP

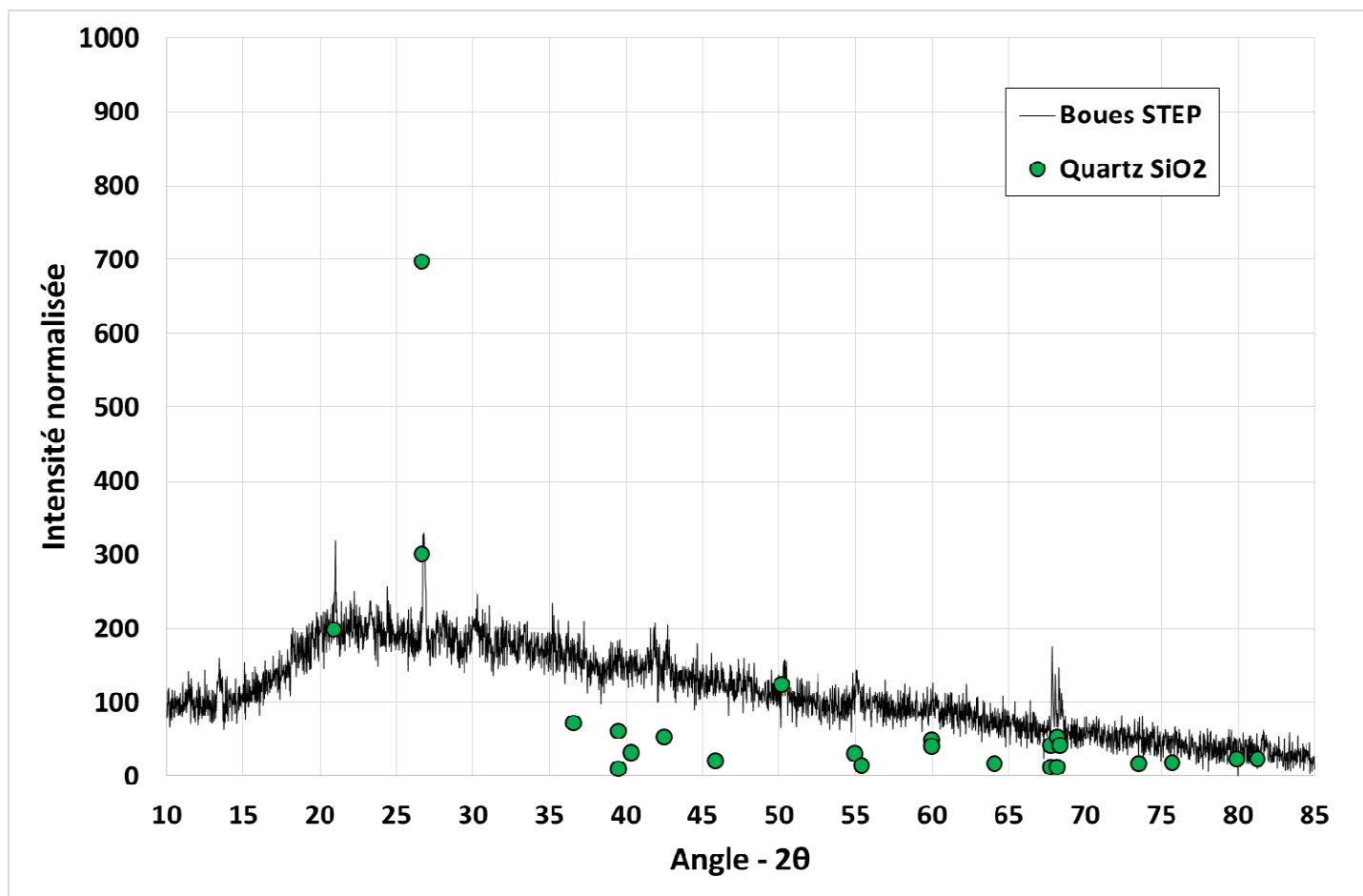


Figure 108 : Diagramme de DRX de la Boue de STEP

L'analyse montre que le seul minéral sous forme cristalline dans les Boues de STEP est du SiO_2 .

Annexe O : Estimation du temps de résidence des gaz dans le réacteur

Table 55 : Caractéristiques physiques du réacteur

Données Réacteur	
Diamètre réacteur - m	0,2
Hauteur grille/air - m	0,35
Tfroid - °C	20
Section réacteur - m ²	0,031
Volume réacteur - m ³	0,011

Le calcul du temps de résidence dans le réacteur froid (20°C) et vide se détermine par :

$$t_{\text{résidence}}(T_{\text{froid}}) = \frac{V_{\text{réacteur}}}{Q_{\text{froid}}} \quad \text{Eq. Annexe O-1}$$

On peut alors calculer les temps de résidence des gaz à froid dans le réacteur vide pour chaque test :

Table 56 : Calcul du temps de résidence des gaz à froid, dans le réacteur vide

Combustible	Bois 1	Bois 2	CSR Bois 1	CSR Bois 2	Mix A 1	Mix A 2	Mix B 1	Mix B 2	Mix C 1	Mix C 2
Débit de syngaz sortant - NL/min	293	267	283	286	269	272	267	235	253	246
Vitesse gaz fût vide à froid - m/s	0,16	0,14	0,15	0,15	0,14	0,14	0,14	0,12	0,13	0,13
Temps de résidence à froid - s	2,25	2,47	2,33	2,31	2,45	2,43	2,47	2,81	2,61	2,68

Cependant, lors des tests les gaz sont chauds. Il faut donc prendre en compte l'expansion volumique des gaz avec la température.

D'après la formule des gaz parfait :

$$PQ = FRT \quad \text{Eq. Annexe O-2}$$

Ce qui donne pour une pression constante et un débit molaire constant :

$$Q_{T\text{chaud}} = Q_{T\text{froid}} * \frac{T_{\text{chaud}}}{T_{\text{froid}}} \quad \text{Eq. Annexe O-3}$$

Avec T_{chaud} et T_{froid} exprimées en Kelvin.

Le calcul du temps de résidence à vide à chaud s'obtient par le calcul comme suit :

$$t_{residence}(T_{chaud}) = \frac{V_{réacteur}}{Q_{Tchaud}} = \frac{V_{réacteur}}{Q_{froid}} * \frac{T_{froid}}{T_{chaud}} = t_{residence}(T_{froid}) * \frac{T_{froid}}{T_{chaud}}$$

Eq. Annexe O-4

On peut alors estimer le temps de résidence à vide des gaz à plusieurs températures. Les températures qui ont été mesurées dans le charbon lors des tests sont de l'ordre de 700 à 800 °C. D'où les estimations des temps de résidence à vide à chaud :

Table 57 : Estimation du temps de résidence des gaz (en seconde) dans le réacteur vide à 800, 750 et 700°C

Température	Bois 1	Bois 2	CSR Bois 1	CSR Bois 2	Mix A 1	Mix A 2	Mix B 1	Mix B 2	Mix C 1	Mix C 2
800°C	0,62	0,67	0,64	0,63	0,67	0,66	0,67	0,77	0,71	0,73
750°C	0,65	0,71	0,67	0,66	0,70	0,69	0,71	0,80	0,75	0,77
700°C	0,68	0,74	0,70	0,69	0,74	0,73	0,74	0,85	0,79	0,81

Cependant, lors des tests la zone où circulent les gaz est remplie de charbon, ce qui implique une vitesse plus importante des gaz pour un débit donné, et donc un temps de résidence plus faible. La porosité du lit de charbon, notée ε , peut être estimée par :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{lit}}{\rho_{particule\ charbon}} \quad \text{Eq. Annexe O-5}$$

Avec ρ_{lit} : la masse volumique du lit de charbon en vrac, $\rho_{particule\ charbon}$: masse volumique apparente d'une particule de charbon.

Milhé [113] obtient une valeur de porosité du lit de charbon de 0,6. Venselaar [60] reporte une estimation de la fraction de zone de passage libre dans le réacteur de 0,6.

On utilise alors cette hypothèse de porosité du lit de charbon de 0,6 pour estimer le temps de résidence à chaud dans le réacteur plein. Le calcul est :

$$t_{residence}(réacteur\ plein) = t_{residence}(réacteur\ vide) * 0,6 \quad \text{Eq. Annexe O-6}$$

On obtient alors les estimations de temps de résidence des gaz à chaud, en réacteur plein :

Table 58 : Estimation des temps de résidence des gaz à chaud en réacteur plein

Température	Bois 1	Bois 2	CSR Bois 1	CSR Bois 2	Mix A 1	Mix A 2	Mix B 1	Mix B 2	Mix C 1	Mix C 2
800°C	0,37	0,40	0,38	0,38	0,40	0,40	0,40	0,46	0,43	0,44
750°C	0,39	0,42	0,40	0,40	0,42	0,42	0,42	0,48	0,45	0,46
700°C	0,41	0,45	0,42	0,42	0,44	0,44	0,45	0,51	0,47	0,48

On constate alors que le temps de résidence est de l'ordre de 0,4 s pour chaque test, avec une température comprise entre 750°C et 800°C.

Il est à noter que les vitesses des gaz froid en réacteur vide sont de l'ordre de 0,12 à 0,16 m/s. Les réacteurs du type « no-throat » ou sans gorge reportés par Venselaar [60] ont des vitesses de gaz à froid en réacteur vide de l'ordre de 0,09 à 0,22 m/s selon une source (Jaeger) et de l'ordre de 0,16 m/s selon une autre (Doctoris). Notre réacteur montre donc des caractéristiques similaires.

Annexe P : Construction des diagrammes d'Ellingham

Les données thermodynamiques des équilibres métal/oxyde de métal et du carbone/oxyde de carbone sont issues de l'article des Techniques de l'Ingénieur « Equilibres thermodynamiques en sidérurgie – Métal – non métal » référence M7221 [114].

La valeur de l'enthalpie libre standard ($\Delta_r G$) de réaction d'oxydation en fonction de la température s'obtient par l'équation suivante :

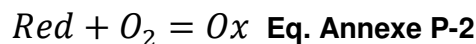
$$\Delta_r G = \alpha + \beta * T + \gamma * T * \ln(T) \text{ Eq. Annexe P-1}$$

Avec la température en Kelvin et les coefficients pour chaque couple :

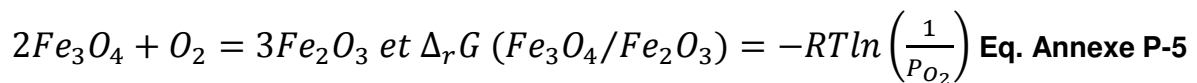
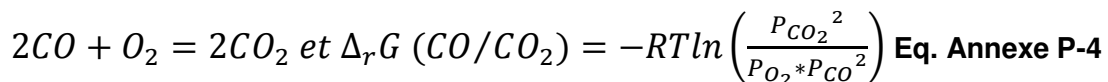
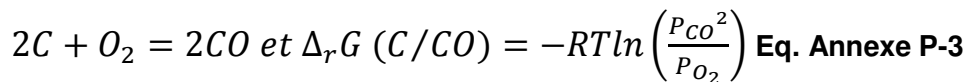
Table 59 : Coefficients pour le calcul de l'enthalpie libre standard d'oxydation (carbone et fer) [114]

Couple	α	β	γ	Gamme validité en température (K)	
				min	max
C/CO	-215902	-249,25	9,3561	300	2000
C/CO ₂	-392758	-16,18	2	300	2000
CO/CO ₂	-569614	216,89	-5,57542	300	2000
Fe/Fe ₃ O ₄	-562105	326,78	-22,8583	300	843
Fe/FeO	-527167	169,98	-5,73648	843	1697
FeO/Fe ₃ O ₄	-633596	411,58	-22,8583	843	1697
Fe ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃	-499592	101,23	26,9913	1000	1658

Ces valeurs d'enthalpie libre standard correspondent à l'oxydation avec du dioxygène O₂, selon :



Dans ces équations d'oxydation, on normalise le coefficient stœchiométrique de l'oxygène à 1. Cela donne par exemple :



On peut aussi exprimer les réactions d'oxydation des métaux non pas en présence de dioxygène mais en présence d'une atmosphère contenant du CO/CO₂, typiquement le cas en gazéification, comme suit :

$$Red + O_2 = Ox \text{ avec } \Delta_r G_1 (Red/Ox) = -RT \ln \left(\frac{1}{P_{O_2}} \right) \text{ Eq. Annexe P-6}$$

$$2CO + O_2 = 2CO_2 \text{ et } \Delta_r G_2 (CO/CO_2) = -RT \ln \left(\frac{P_{CO_2}^2}{P_{O_2} * P_{CO}^2} \right) \text{ Eq. Annexe P-7}$$

Elimination de l'oxygène dans l'équation (M-6) par (M-6) – (M-7)

$$Red + 2CO_2 = Ox + 2CO \text{ avec } \Delta_r G_3 (Red/Ox) \text{ Eq. Annexe P-8}$$

L'enthalpie libre standard d'oxydation par le CO₂ s'écrit donc :

$$\Delta_r G_3 (Red/Ox) = \Delta_r G_1 (Red/Ox) - \Delta_r G_2 (CO/CO_2) \text{ Eq. Annexe P-9}$$

Et aussi par définition :

$$\Delta_r G_3 (Red/Ox) = -RT \ln \left(\frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}^2} \right) = 2 * RT \ln \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right) \text{ Eq. Annexe P-10}$$

On a donc :

$$\Delta_r G_1 (Red/Ox) - \Delta_r G_2 (CO/CO_2) = 2 * RT \ln \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right) \text{ Eq. Annexe P-11}$$

L'expression du log₁₀ du ratio de pressions de CO₂ et de CO devient donc :

$$\log \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right) = \frac{\ln \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)}{\ln(10)} = \frac{\Delta_r G_1 (Red/Ox) - \Delta_r G_2 (CO/CO_2)}{2 * RT * \ln(10)} \text{ Eq. Annexe P-12}$$

On calcule donc pour chaque couple Red/Ox les enthalpies libres standards à chaque température, puis on calcule le log du ratio des pressions CO₂ sur CO à chaque température. Ce qui donne les valeurs de $\log \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)$ suivantes pour le carbone, le fer et ses oxydes :

Table 60 : Valeurs de log(PCO2/PCO) en fonction de la température pour le carbone, le fer et ses oxydes

Température - K	C/CO	Fe/Fe ₃ O ₄	Fe/FeO	FeO/Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃
800	1,98	0,10	n.d.	n.d.	n.d.
843	1,41	0,06	0,06	0,06	n.d.
850	1,32	n.d.	0,05	0,07	n.d.
900	0,74	n.d.	-0,02	0,16	n.d.
950	0,22	n.d.	-0,09	0,23	n.d.
975	-0,02	n.d.	-0,12	0,26	n.d.

1000	-0,24	n.d.	-0,15	0,30	4,68
1050	-0,66	n.d.	-0,20	0,35	4,64
1100	-1,05	n.d.	-0,25	0,40	4,60
1150	-1,39	n.d.	-0,29	0,45	4,56
1200	-1,71	n.d.	-0,33	0,49	4,53
1250	-2,00	n.d.	-0,37	0,53	4,51
1300	-2,27	n.d.	-0,40	0,56	4,48
1350	-2,52	n.d.	-0,43	0,59	4,46
1400	-2,75	n.d.	-0,46	0,62	4,45

Pour les autres métaux, on applique la même méthode, avec les coefficients suivant :

Table 61 : Coefficients pour le calcul de l'enthalpie libre standard d'oxydation – Zinc, Cuivre, Nickel et Plomb [114]

Couple	α	β	γ	gamme (K)	
				min	max
Zn (liquide)/ZnO	-719666	292,02	-10,0322	692	1600
Zn (gazeux) /ZnO	-703714	414,72	-35,1925	1000	2244
Cu/Cu₂O	-350484	225,92	-10,3434	300	1358
Cu₂O/CuO	-245449	243,59	-22,5016	300	1354
Ni/NiO	-480756	246,84	-9,66264	1000	1728
Pb/PbO	-454456	347,27	-19,031	600,65	1145

Annexe Q : Diagrammes d'Ellingham de plusieurs métaux et leurs oxydes

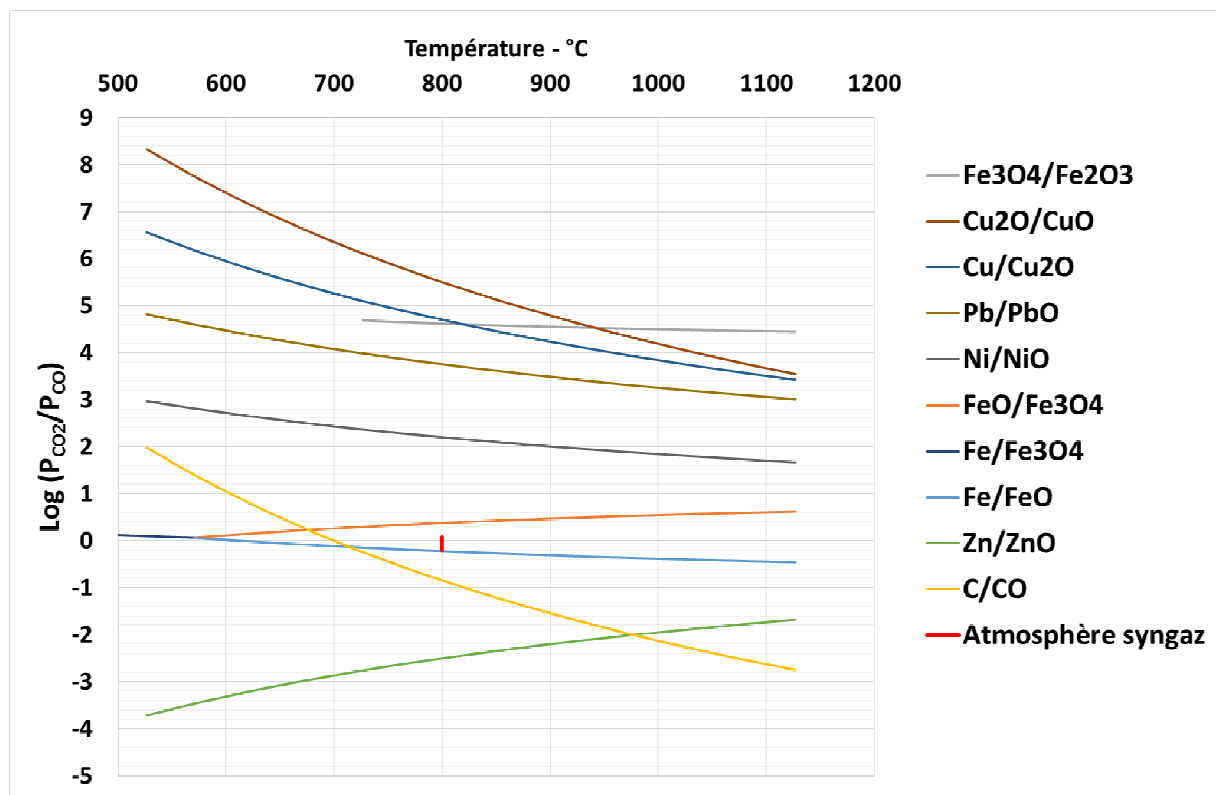


Figure 109 : Diagrammes d'Ellingham de plusieurs métaux avec l'atmosphère de gazéification

Annexe R : Teneurs en métaux dans les résidus et les fines particules

Les concentrations en chlore et métaux lourds dans les résidus suite aux analyse sous-traitées au laboratoire SOCOR sont présentées la Table 62 :

Table 62 : Concentrations en chlore et métaux lourds des résidus

Elément - mg/kg-sec	Bois	CSR Bois	Mélange A	Mélange B	Mélange C
Cl	400	1 200	1 408	15 400	1 600
Cd	1	1	1,76	2	8
Cr	56	94	26,4	492	90
Cu	17	171	184	1 357	622
Hg	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Pb	7	36	74.80	197	226
Ni	6	4	5.28	28	29
Zn	90	420	14 267	2 511	1 959
Fe	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	99 581
Cr+Cu+Ni+Zn	169	689	14 482	4 388	2 700

Les concentrations en chlore et métaux lourds dans les particules fines suite aux analyse sous-traitées au laboratoire SOCOR sont présentées dans Table 63 :

Table 63 : Concentrations en chlore et métaux lourds des fines particules

Elément - mg/kg-sec	Bois	CSR Bois	Mélange A	Mélange B	Mélange C
Cl	6 997	8 776	10 679	22 063	18 693
Cd	6	12	118	38	25
Cr	111	438	343	393	317
Cu	31	396	392	665	668
Hg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Pb	58,3	707	2 188	1 404	1 190
Ni	41	156	163	104	143
Zn	10 000	4 429	31 797	14 654	8 592
Fe	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	29 370
Cr+Cu+Ni+Zn	10 183	5 419	32 695	15 816	9 720

Liste des figures

Figure 1: Distribution de la consommation d'énergie primaire dans le monde par source d'énergie en 2016 (*dans ce graphique la tourbe et le pétrole de schiste sont incorporés avec le charbon)[2]	25
Figure 2: Répartition de la consommation d'énergie primaire en France en 2016 [3].....	26
Figure 3: Consommation mondiale d'énergie dans le monde suivant les sources, de 1991 à 2016 [4]	27
Figure 4 : Décomposition des sources d'EnR par région métropolitaine, dans un mix 100% EnR en 2050 [8]	28
Figure 5: Facteurs de charge maximum et moyen pour l'éolien (gauche) et le solaire (droite) en France en 2015 [7]	29
Figure 6: Demande en métaux pour différentes source d'énergie, en comparaison avec le mix global actuel (base 1) [9]	30
Figure 7: Evolution de la teneur en cuivre dans le minerai exploité pour 5 mines importantes de 1905 à 2005 [9]	31
Figure 8: Production de DSM en fonction de la consommation d'énergie primaire pour plusieurs pays* pour l'année 2000.....	37
Figure 9: Génération de DSM par habitant en zone urbaine en fonction du PIB de ces zones urbaines pour 2012 [14].....	38
Figure 10: Taux de collecte des DSM en fonction du PIB par habitant d'un pays [14].....	39
Figure 11: Hiérarchie des Déchets selon l'Union Européenne	39
Figure 12: Répartition des incinérateurs suivant les pays en Europe et Etats-Unis [18].....	43
Figure 13: Diagramme ternaire de Tanner, montrant le domaine d'auto-combustibilité [17].....	44
Figure 14: Contribution des différentes sources de thermiques renouvelables pour la production d'électricité dans le parc total en France en 2015 [7]	45
Figure 15: Photographies des combustibles bruts étudiés - Graduation en cm : a) Bois, b) CSR Bois, c) CSR Pneus, d) CSR Plastiques et e) CSR Boues de Step	61
Figure 16 : Energie chimique et sensible dans le syngaz (gauche) et composition calculée du syngaz (droite) en fonction du ER (à partir de bois) [57].....	75
Figure 17: Schéma de principe d'un réacteur de gazéification lit fixe co-courant [59]	76
Figure 18 : Schéma en coupe d'un réacteur lit fixe co-courant type Imbert [57]	78
Figure 19 : Photographie d'ensemble de l'unité de cogénération par gazéification d'Energyl.....	88
Figure 20 : Schéma de l'unité de cogénération par gazéification de l'entreprise Energyl	89
Figure 21 : Chargement du réacteur industriel (ici peuplier)	91
Figure 22 : Allumage du réacteur industriel	91
Figure 23 : Torchère de l'unité industrielle	92
Figure 24 : Schéma du réacteur Lit'X - Configuration initiale	94
Figure 25 : Schéma du réacteur pilote après modification – Détails de l'arrivée d'air.....	96
Figure 26 : Schéma de la ligne d'échantillonnage du gaz de synthèse à BioWooEB	100
Figure 27 : Suivi des concentrations du syngaz issu de Bois sur l'échelle industrielle	105
Figure 28 : Evolution du PCI du syngaz issus du Bois.....	106
Figure 29 : Suivi des concentrations du syngaz issu de CSR Bois sur l'échelle industrielle.....	107
Figure 30 : Evolution du PCI du syngaz issus du CSR Bois.....	107
Figure 31 : Morceaux métalliques retrouvés dans le réacteur après des tests au CSR Bois....	108
Figure 32: Suivi complet des températures dans le lit de combustible lors du test CSR Bois 1	111
Figure 33: Suivi complet de la composition du syngaz lors du test CSR Bois 1	112

Figure 34: Evolutions des concentrations du syngaz et de la température du réacteur en fonctionnement nominal - cas du test CSR Bois 1	113
Figure 35: Impact d'une voûte sur la composition du syngaz et la température dans le réacteur - cas du test Peuplier 2.....	114
Figure 36: Bilans massiques pour les cinq combustibles étudiés.....	117
Figure 37: Concentration massique saturante en eau en fonction de la température et concentrations en eau dans le syngaz recalculées à température donnée pour 4 combustibles	124
Figure 38: Dépendance des ratios volumiques air/syngaz en fonction de la température d'entrée du syngaz.....	126
Figure 39: Modélisation du mélangeur air/syngaz.....	127
Figure 40 : Concentration massique saturante en eau en fonction de la température et concentrations en eau dans le mélange air/syngaz recalculées à température données pour 4 combustibles	128
Figure 41 : Détermination de la gamme de température critique de condensation de l'eau - cas du Bois	129
Figure 42 : Schématisation du mélange air-syngaz - cas où le syngaz est refroidi à 55°C, 30°C et 5°C avant mélange	130
Figure 43 : Pression de vapeur saturante pour le benzène, l'eau, le phénol et le naphtalène (source : webbook.nist.gov).....	131
Figure 44 : Fils métalliques retrouvés dans le charbon du Mélange A	133
Figure 45 : Billes retrouvées dans le charbon issu du mélange C – unité en cm.....	134
Figure 46: Distribution granulométrique cumulée des résidus après gazéification	136
Figure 47 : Photographie au microscope optique de la fraction 500-710µm du résidu de Bois – échelle 1000µm.....	137
Figure 48 : Photographie au microscope optique de la fraction 300-500µm du résidu de CSR Bois – échelle 1000µm	137
Figure 49 : Photographie au microscope optique de la fraction 300-500µm du résidu du mélange A – échelle 1000µm.....	138
Figure 50 : Photographie au microscope optique de la fraction 710-1400µm du résidu du mélange A – échelle 1000µm	139
Figure 51 : Photographie au microscope optique de la fraction 300-500µm du résidu du mélange B – échelle 500µm.....	140
Figure 52 : Photographie au microscope optique de la fraction 500-710µm du résidu du mélange B – échelle 500µm.....	140
Figure 53 : Photographie au microscope optique de la fraction 300-500µm du résidu du mélange C – échelle 1000µm	141
Figure 54 : Photographie au microscope optique de la fraction < 300µm du résidu du mélange C – échelle 500µm.....	141
Figure 55 : Distributions granulométriques et D10, D50 et D90 des particules fines	143
Figure 56 : Distribution de l'énergie entrante lors des tests de gazéification des 5 combustibles	145
Figure 57: Chromatogramme de TCD sur colonne Cp-Sil-5CB pour 3 combustibles (syngaz brut)	147
Figure 58: Chromatogramme de TCD sur colonne Cp-Sil-5CB pour 3 combustibles (syngaz après Tar Protocol).....	149
Figure 59 : Répartition des goudrons suivant leurs classes en fonction de la température [77]	161

Figure 60 : Exemple de distribution de l'azote en gazéification à l'air de biomasse [84].....	163
Figure 61: Pression de vapeur pour quelques métaux purs en fonction de la température [86].....	164
Figure 62 : Ecart relatif sur la concentration en soufre (S) calculée en fonction de la valeur de n pour 3 concentrations en soufre	171
Figure 63 : Teneurs en goudrons gravimétriques dans le syngaz en fonction du ER.....	174
Figure 64 : Bilan de l'identification et la quantification des goudrons par rapport à la masse totale de goudrons mesurée.....	175
Figure 65 : Teneurs des goudrons dans le syngaz exprimées par famille de composés.....	176
Figure 66 : Distribution des goudrons entre classe primaire, secondaire et tertiaire	178
Figure 67 : Concentrations dans le syngaz des composés de la famille des « Aromatiques » ..	179
Figure 68 : Structure chimique du polymère de SBR	180
Figure 69 : Formule chimique du méthylstyrène, 1,2,3-triméthylbenzène et du R-Limonène ...	180
Figure 70 : Concentrations en 4 composés de la famille des « Aromatiques » en fonction du ER	181
Figure 71 : Superposition des chromatogrammes de GC-MS pour les 5 combustibles.....	182
Figure 72 : Concentrations dans le syngaz des composés de la famille des phénols	183
Figure 73 : Concentration dans le syngaz des composés de la famille des HAP	184
Figure 74 : Concentration en Naphtalène en fonction de la concentration en Benzène dans le syngaz.....	185
Figure 75 : Concentrations dans le syngaz des composés de la famille des HAP, exprimées en Equivalent Toxique (ou TEQ)	187
Figure 76 : Ratios des teneurs en goudrons aromatiques, phénols et HAP – Mélanges / CSR Bois	188
Figure 77 : Relevé de la concentration en H ₂ S dans le syngaz issus de Bois à l'échelle industrielle.....	190
Figure 78 : Relevé de la concentration en H ₂ S dans le syngaz issus de CSR Bois à l'échelle industrielle	191
Figure 79 : Bilan massique en sortie du soufre pour chaque combustible.....	192
Figure 80 : Concentration en H ₂ S dans le syngaz en fonction de la teneur en soufre dans le combustible	193
Figure 81: Signaux du FPD de l'isopropanol des bulleurs 1, 3 et 5 - Test Mélange A	199
Figure 82 : Bilan massique en sortie de l'azote pour chaque combustible	200
Figure 83 : Teneurs en ammoniac en fonction de la concentration en azote dans le combustible	203
Figure 84 : Mesure du NH ₃ en fonction de la mesure en O ₂ dans le syngaz	204
Figure 85 : Concentration en ammoniac en fonction de la concentration en méthane dans le syngaz.....	205
Figure 86 : Concentrations en goudrons azotés dans le syngaz pour chaque combustible	206
Figure 87 : Concentrations en goudrons azotés en fonction de la teneur en azote dans le combustible	207
Figure 88 : Particules de résidu issu du CSR Bois - fraction de particules 700-1400µm - échelle 1000µm	208
Figure 89 : Bilans massiques en métaux lourds récupérés dans le solide (charbon et fines). (Les valeurs pour le chlore du Mélange B (192‰), le chrome du Bois (399‰) et le zinc du Bois (811‰) ont été tronquées)	210
Figure 90 : Concentrations en métaux lourds dans les résidus avec, pour repère, la limite réglementaire à l'épandage.	212

Figure 91 : Concentrations en métaux lourds dans les fines particules.....	215
Figure 92 : a) Résidu récupéré à l'aide d'un aimant (aimant sous la feuille) – b) billes métalliques extraites à l'œil nu	217
Figure 93 : Photographie au microscope optique du résidu issu du Mélange C - Fraction 500- 710µm - échelle 1000µm.....	219
Figure 94 : Diagramme de Diffraction au Rayon X (DRX) pour les billes récupérées dans le charbon du Mélange C	221
Figure 95 : Diagramme d'Ellingham en fonction de la température et des pressions de CO ₂ et CO – localisation de l'atmosphère du syngaz issu du Mélange C (point rouge).....	222
Figure 96: PIB, PPA par habitant en fonction de la consommation d'énergie par habitant pour plusieurs pays ou groupe de pays en 2013	244
Figure 97: Comparaison RNB et PIB	245
Figure 98 : Comparaison teneurs certifiées et mesurées par l'US 49 pour le bois ERM-CD100 selon la norme EN 15411	249
Figure 99 : Comparaison teneurs en métaux certifiées et mesurées par l'US 49 pour le LDPE certifié ERM-EC680k selon norme EN 15411	250
Figure 100 : Comparaison teneurs en chlore et soufre certifiées et mesurées par l'US 49 pour le LDPE certifié ERM-EC680k selon norme 15408.....	250
Figure 101 : Schéma en coupe du réacteur - Position des thermocouples	252
Figure 102 : Schéma du tube d'arrivée d'air - Positions et diamètres des trous – coupe du réacteur à 30cm au-dessus de la grille	253
Figure 103 : Schéma en coupe horizontale du réacteur (pas à l'échelle).....	257
Figure 104 : Schéma en coupe verticale d'un côté du réacteur (pas à l'échelle).....	258
Figure 105 : Schéma simplifié en coupe verticale d'un côté du réacteur avec profil de température (pas à l'échelle)	259
Figure 106 : Accumulation de chaleur dans le réacteur au cours du temps - Test CSR Bois 1	262
Figure 107: Schéma de principe d'un FPD [109]	264
Figure 108 : Diagramme de DRX de la Boue de STEP.....	270
Figure 109 : Diagrammes d'Ellingham de plusieurs métaux avec l'atmosphère de gazéification	277

Liste des tables

Table 1 : Utilisation dispersive de différents métaux [10]	32
Table 2 : Classification des sources de déchets et des matériaux composant les déchets [13]	34
Table 3: Définitions de "Déchets Solides Municipaux" selon l'OCDE, l'OPS-OMS et le GIEC [13]	36
Table 4: Production, collecte, coûts, composition et traitement des déchets en fonction des revenus par habitant pour 4 classes de pays [13].....	41
Table 5: Contraintes sur le combustible et conditions opératoires de 4 types de réacteurs de gazéification [25]	47
Table 6 : Classement des CSR sur 7 critères en 4 catégories proposé par FEDEREC et COMPTE R (tiré de [42])	58
Table 7: Analyses immédiates et élémentaires (C-H-N) pour les combustibles initiaux	63
Table 8 : Propriétés physiques des combustibles.....	64
Table 9 : Analyses du chlore, soufre et de 8 métaux d'intérêt pour les combustibles initiaux.....	66
Table 10 : Teneurs en Cu, Zn et Fe des CSR - Sur base « brute » et sur base « cendres »	67
Table 11 : Eléments suivis dans ce travail de thèse : critères de sélection	68
Table 12 : Contraintes sur le combustibles en lit fixe co-courant [25].....	76
Table 13: Concentrations nominales pour du syngaz produit par gazéification à l'air avec un réacteur lit fixe co-courant [56]	79
Table 14: Etat de l'art de la gazéification en lit fixe co-courant de CSR: Description des combustibles	81
Table 15: Etat de l'art de la gazéification en lit fixe co-courant de CSR: Qualité du syngaz et performances de gazéification.....	84
Table 16 : Analyses immédiates et élémentaires des combustibles étudiés	87
Table 17: Teneurs en Cl, S et 8 métaux d'intérêt pour chaque combustible étudié.....	87
Table 18 : Propriétés des colonnes du μ GC-TCD.....	102
Table 19 : Composés pris en compte pour le calcul du PCI du syngaz.....	102
Table 20 : Bilan des gammes de concentrations de chaque molécule dans le syngaz de Bois et CSR Bois.....	108
Table 21: Bilan global des tests de gazéification : Conditions opératoires, Syngaz et performances énergétiques.....	119
Table 22: Ratio molaire air/syngaz pour chaque combustible.....	126
Table 23 : Gamme de température du syngaz où l'eau ne condense pas dans le syngaz mais dans le mélange air/syngaz.....	129
Table 24 : Analyses chimiques des résidus après gazéification.....	134
Table 25 : Analyses chimiques des fines de cyclone après gazéification.....	142
Table 26 : Débits de syngaz calculés pour chaque combustible pour la série de tests n°2	142
Table 27 : Teneurs estimées en C_2H_2 et impact sur la mesure du PCI du syngaz	147
Table 28: PCI d'hydrocarbures courants allant du C3 au C7 [74] – Impact sur la mesure du PCI du syngaz.....	148
Table 29: Estimation des CGE atteignables en régime continu (prise en compte du charbon)	150
Table 30: Estimation des rendements électriques atteignables en régime continu (rendement moteur-génératrice 30%).....	150
Table 31: Estimation des rendements globaux atteignables pour chaque combustible.....	150
Table 32 : Qualité de gaz requise pour des moteurs ou turbine - Polluants « techniques » [25]	159

Table 33: Limites émissions atmosphériques classe ICPE 2971 avec utilisation d'un moteur – Polluants « environnementaux » [28].....	160
Table 34 : Moment dipolaire, masse molaire et temps de rétention sur la colonne PPQ de H ₂ S, NH ₃ , H ₂ O et HCN	168
Table 35 : Valeurs de n expérimentales pour plusieurs composés soufrés.....	170
Table 36 : Concentrations de Soufre (ppmS) pour une aire donnée ($A = 51 \times 10^6 \mu V \cdot \text{min}$) en fonction de la valeur de n	170
Table 37 : Facteur de toxicité Equivalente (TEF) pour les HAP [96]	186
Table 38 : Teneurs en soufre dans les combustibles.....	192
Table 39 : Composés soufrés détectés par le FPD dans les sacs de syngaz échantillonnés....	194
Table 40 : Composés soufrés détectés par le FPD dans l'isopropanol du 1er bulleur – concentrations en ppm _{équivalentH₂S}	197
Table 41 : Solubilités dans l'eau froide des molécules soufrées identifiées [74], [86].....	198
Table 42 : Teneurs en azote dans les combustibles	200
Table 43 : Impact de la teneur en azote dans le combustible suivi d'une transformation à 100% en N ₂ sur la mesure du débit de syngaz	202
Table 44: Limites de concentrations en métaux lourds des boues de STEP pour épandage ...	209
Table 45 : Concentration en Cu, Zn et Fe dans les résidus et sur la base des cendres	214
Table 46 : Composition élémentaire des billes et du charbon récupérés par aimant.....	218
Table 47: Définitions des types de déchets selon la Banque Mondiale[13]	246
Table 48: Analyses complémentaires pour le Peuplier, le CSR Bois et le CSR Plastiques - Données Aliapur pour le CSR Pneu	247
Table 49 : Analyses des Boues de STEP - Fournies par LTC, analyses faites par LABOCEA.	248
Table 50 : Coefficients pour le calcul de la capacité calorifique d'un gaz pur [86]	254
Table 51 : Capacité calorifique de charbon en fonction de la température [108].....	256
Table 52 : Coefficients pour le calcul de la capacité calorifique de charbon.....	256
Table 53: Capacité calorifique de l'inox à différentes température [86]	260
Table 54 : Liste des composés quantifiés par le GC-MS du laboratoire BioWooEB.....	267
Table 55 : Caractéristiques physiques du réacteur	271
Table 56 : Calcul du temps de résidence des gaz à froid, dans le réacteur vide	271
Table 57 : Estimation du temps de résidence des gaz (en seconde) dans le réacteur vide à 800, 750 et 700°C	272
Table 58 : Estimation des temps de résidence des gaz à chaud en réacteur plein	273
Table 59 : Coefficients pour le calcul de l'enthalpie libre standard d'oxydation (carbone et fer) [114].....	274
Table 60 : Valeurs de log(PCO ₂ /PCO) en fonction de la température pour le carbone, le fer et ses oxydes	275
Table 61 : Coefficients pour le calcul de l'enthalpie libre standard d'oxydation – Zinc, Cuivre, Nickel et Plomb [114].....	276
Table 62 : Concentrations en chlore et métaux lourds des résidus.....	278
Table 63 : Concentrations en chlore et métaux lourds des fines particules.....	278

Mots clés : Gazéification, Combustibles Solides de Récupération, Performances, Polluants

Résumé :

La gazéification est un procédé de conversion thermochimique permettant de convertir un combustible solide en gaz de synthèse (syngaz), composé notamment de H_2 et CO . L'utilisation de déchets non-dangereux sous forme de CSR doit, en plus de fournir une énergie avec de bons rendements, respecter les normes environnementales. Nos travaux évaluent les performances énergétiques et environnementales de la gazéification à l'air de CSR (bois, pneus, plastiques, boues de STEP) en réacteurs en lit fixe co-courant à l'échelle pilote et industrielle. Les méthodes d'analyse utilisées permettent un suivi de la composition du syngaz, ainsi que des polluants (soufrés, azotés, goudrons, métaux lourds) dans les effluents du procédé, par rapport à une ressource propre (bois brut). Les performances de gazéification du CSR Bois sont identiques au Bois. Cependant un ajout de 20%_m de CSR Pneus, Plastique ou Boues de STEP à du CSR Bois conduit à une diminution de H_2 et CO compensée par une augmentation d'hydrocarbures légers (CH_4 , C_2), conduisant à un pouvoir calorifique similaire, compris entre 4,9 et 5,4 MJ/Nm³. Les performances de gazéification sont légèrement plus fiables avec les mélanges de CSR, entre 35 et 49% alors qu'elles atteignent 48 à 52% pour le Bois et le CSR Bois. Par rapport au Bois, seuls les composés azotés sont en plus grand nombre pour le CSR Bois. Pour les mélanges de CSR, les teneurs en goudrons, composés soufrés et azotés sont plus élevées. De plus, les teneurs en métaux lourds sont plus élevées dans les fines particules que dans les charbons, demandant probablement un traitement particulier.

Title: Gasification characterization of Solid Recovered Fuels (SRF) in order to optimize their use in CHP plant with a gasifier

Keywords: Gasification, Solid Recovered Fuels, Performances, Pollutants

Abstract:

Gasification is a thermochemical conversion process converting solid fuel into synthetic gas (syngas), containing H_2 and CO . Sorting waste to produce SRF aims to allow a better energy recovery of waste, while satisfying environmental regulations. This study focuses on energetic and environmental performances of the air gasification of SRF (wood, tire, plastics, sewage sludge) using downdraft fixed bed reactors at pilot and industrial scale. Analytical procedures allow quantification of syngas composition as well as pollutant contents (sulfur, nitrogen, tars, heavy metals) in gasification outlet streams, considering raw wood as a reference. SRF Wood gasification performances are identical to Raw Wood. However adding 20%_w of SRF Tire, Plastics or Sewage Sludge to SRF Wood leads to a decrease in H_2 and CO contents, balanced by an increase in light hydrocarbons (CH_4 , C_2), resulting in a similar syngas calorific value, ranging between 4.9 and 5.4 MJ/Nm³. Gasification performances are slightly lower with SRF mixes, ranging between 35 and 49%, while reaching 48 to 52% for Raw Wood and SRF Wood. Compared to Wood, only nitrogen containing pollutants are in higher concentrations with SRF Wood. In the case of SRF mixes, tars, sulfur and nitrogen containing pollutants are in higher concentrations. Moreover, heavy metals contents are higher in fine particles than in chars, resulting in a particular post-treatment.